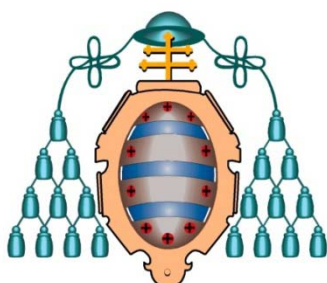


UNIVERSIDAD DE OVIEDO

Departamento de Química Física y Analítica

PROGRAMA DE DOCTORADO DE ANÁLISIS
QUÍMICO, BIOQUÍMICO Y ESTRUCTURAL
AVANZADOS



SÍNTESIS DE MATERIALES MESOPOROSOS COMPUESTOS SÍLICE/CARBONO Y SU EMPLEO COMO PLATAFORMA PARA LA FABRICACIÓN DE MATERIALES CON PROPIEDADES AVANZADAS

TESIS DOCTORAL

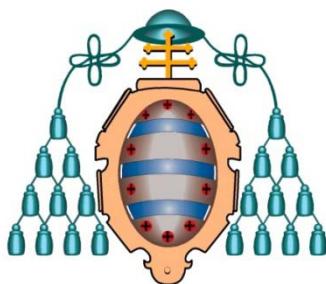
Patricia Valle Vigón

2013

UNIVERSIDAD DE OVIEDO

Departamento de Química Física y Analítica

PROGRAMA DE DOCTORADO DE ANÁLISIS
QUÍMICO, BIOQUÍMICO Y ESTRUCTURAL
AVANZADOS



SÍNTESIS DE MATERIALES MESOPOROSOS COMPUESTOS SÍLICE/CARBONO Y SU EMPLEO COMO PLATAFORMA PARA LA FABRICACIÓN DE MATERIALES CON PROPIEDADES AVANZADAS



Tesis presentada por la Licenciada
en Química **Patricia Valle Vigón**
para optar al grado de Doctor por
la Universidad de Oviedo.

2013



RESUMEN DEL CONTENIDO DE TESIS DOCTORAL

1.- Título de la Tesis	
Español/Otro Idioma: SÍNTESIS DE MATERIALES MESOPOROSOS COMPUESTOS SÍLICE/CARBONO Y SU EMPLEO COMO PLATAFORMA PARA LA FABRICACIÓN DE MATERIALES CON PROPIEDADES AVANZADAS.	Inglés: SYNTHESIS OF MESOPOROUS SILICA/CARBON COMPOSITES AND THEIR EMPLOY FOR THE FABRICATION OF ADVANCED FUNCTIONAL MATERIALS.
2.- Autor	
Nombre: PATRICIA VALLE VIGÓN	
Programa de Doctorado: ANÁLISIS QUÍMICO, BIOQUÍMICO Y ESTRUCTURAL AVANZADO	
Órgano responsable: FACULTAD DE QUÍMICA, UNIVERSIDAD DE OVIEDO	

RESUMEN (en español)

El diseño de nanomateriales se ha convertido, en los últimos años, en un campo de la nanotecnología de gran interés que evoluciona continuamente hacia la búsqueda de materiales que se adapten por completo a las exigencias de su posterior aplicación. En este sentido, el empleo de materiales compuestos que compartan las características aportadas por cada uno de sus componentes, así como otras nuevas derivadas del conjunto, supondría un gran avance. Por ello, la presente tesis doctoral aborda el diseño y la fabricación de materiales mesoporosos compuestos sílice-carbono.

En la primera parte del trabajo se investigó la síntesis de *composites* mesoestructurados sílice-carbono con propiedades texturales definidas, a partir de la incorporación de una capa de carbono sobre la superficie interna de la sílice. Los materiales resultantes presentaron, por un lado, las características típicas de la sílice mesoestructurada, tales como una elevada área superficial ($500-700 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), un notable volumen de poros ($\sim 1 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$) y una porosidad constituida por mesoporos de tamaño uniforme. Por otro lado, se comprobó que la capa de carbono generada tanto a partir del surfactante usado en la síntesis de la sílice como a partir de un precursor de carbono externo, recubre uniformemente la porosidad de la sílice. En ciertos casos, las propiedades químicas de los *composites* fueron modificadas mediante la funcionalización de la capa de carbono. Esta funcionalización se realizó a través de: i) la incorporación post-síntesis de funcionalidades oxigenadas y sulfónicas; y ii) la introducción directa de heteroátomos mediante el empleo de precursores ricos en nitrógeno o azufre.

La combinación de propiedades texturales y químicas procuró un excelente comportamiento de los *composites* como adsorbentes de colorantes y metales pesados en fase acuosa, y como sólidos ácidos en diferentes reacciones de esterificación.

En la segunda parte de la memoria se estudió el diseño de *composites* mesoporosos sílice-carbono de morfología esférica. Su síntesis, bien a partir del compuesto porógeno usado en la síntesis de las nanoesferas de sílice, o bien mediante la adición de un precursor de carbono, generó *composites* provistos de un núcleo de sílice no poroso, envuelto en una corteza de sílice con una porosidad parcialmente ocupada por la capa de carbono. La posterior eliminación selectiva de la sílice dio lugar a estructuras de morfología singular de tipo nano-sonajero. Tales *composites* están formados por una cápsula de carbono mesoporoso ($\sim 40-50 \text{ nm}$ de espesor) en cuyo interior se encuentra confinada una esfera de sílice no porosa de tamaño modulable (entre $330-160 \text{ nm}$) a través del control del tiempo de



acción del agente disolvente de la sílice. Finalmente, la completa eliminación de la sílice generó materiales mesoporosos de carbono con una elevada área superficial ($1620 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), un gran volumen de poros ($2.3 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$) y morfología de cápsula, estando ésta compuesta de un hueco macroporoso de $\sim 350 \text{ nm}$ y una capa de carbono de $\sim 50 \text{ nm}$ de espesor.

Las cápsulas de carbono se emplearon como plataforma para la fabricación de *composites* con propiedades magnéticas mediante la inserción de nanopartículas inorgánicas sobre su corteza mesoporosa. El potencial de tales *composites* se demostró mediante su empleo como nano-contenedores de biomoléculas, y como bio-catalizadores en la degradación de colorantes. La recuperación de los materiales del medio líquido se realizó de una manera rápida, sencilla y eficaz a través de un imán convencional.

RESUMEN (en Inglés)

The design of nanomaterials has attracted widespread interest in recent years and it is constantly growing in the search for novel materials whose properties fulfil the requirements of increasingly demanding applications. The use of composite materials which embody both the characteristics of each individual component and new properties arising from their combination, will act as a further stimulus to progress in this field. The present thesis focuses on the design and fabrication of mesoporous silica-carbon composites.

In the first part of the thesis, mesostructured silica-carbon composites with well-defined textural properties were synthesized by the incorporation of a carbon film over the internal surface of the silica materials. The resulting materials exhibited, on one hand, the characteristics typical of mesostructured silica, such as a high surface area ($500\text{-}700 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), a large pore volume ($\sim 1 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$) and a porosity made up of uniform mesopores. On the other hand, the generated carbon layer uniformly covers the porosity of the silica material independently of the carbon precursor used (i.e. the surfactant used in synthesis of the silica or an external carbon precursor). In specific cases, the chemical properties of the composites were modified by the functionalization of the carbon layer. Functionalization was performed following two procedures: i) the post-synthesis incorporation of oxygen and sulfonic functional groups; and ii) direct introduction *via* the use of nitrogen or sulphur rich carbon precursors.

The combination of specially tailored textural and chemical properties gave rise to high-performance sorbents for dyes and heavy metals in aqueous solution as well as to excellent solid acid catalysts for esterification reactions.

In the second part of the manuscript, mesoporous silica-carbon composites with a spherical morphology were designed and synthesized. By means of the porogen agent used in the synthesis of silica nanospheres or by adding a carbon precursor, it was possible to prepare composites consisting of a solid silica core covered by a porous silica shell whose porosity was partially occupied by a layer of carbon. Subsequent etching of the silica generated nanorattles which are composed of tunable silica spherical nanoparticles confined inside mesoporous carbon shells ($\sim 40\text{-}50 \text{ nm}$ thick). The diameter of the silica core was tuned (between 330 and 160 nm) by varying the etching time. Finally, complete dissolution of the silica led to mesoporous carbon capsules with a high surface area ($1620 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), a large pore volume ($2.3 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$), a central macroporous core of diameter $\sim 350 \text{ nm}$ and a carbon shell thickness of $\sim 50 \text{ nm}$.

Magnetic composites were prepared by incorporating magnetic inorganic nanoparticles



UNIVERSIDAD DE OVIEDO
Vicerrectorado de Internacionalización
y Postgrado



**CENTRO INTERNACIONAL
DE POSTGRADO**
CAMPUS DE EXCELENCIA
INTERNACIONAL

inside the pores of the carbon capsule shell. The potential of these composites as nano-containers of biomolecules and as bio-catalysts for dye degradation was demonstrated. The recovery of the materials from the liquid medium was achieved quickly and efficiently by using a simple conventional magnet.

SR. DIRECTOR DE DEPARTAMENTO DE QUÍMICA FÍSICA Y ANALÍTICA
SR. PRESIDENTE DE LA COMISIÓN ACADÉMICA DEL PROGRAMA DE DOCTORADO EN _____

Índice

Lista de Figuras	VII
Lista de Tablas	XI
Resumen	XIII
Abstract	XV
ORGANIZACIÓN DE LA MEMORIA	1
INTRODUCCIÓN	7
1. Materiales Nanoporosos	9
2. Materiales de Sílice Mesoestructurada	10
3. Materiales de Carbono Mesoporoso	14
4. Materiales Mesoporosos Sílice-Carbono	22
OBJETIVOS	29
EXPERIMENTAL	33
1. SÍNTESIS DE MATERIALES	35
1.1. Materiales Híbridos Sílice-Agente Porógeno	35
1.1.1. Sílice mesoestructurada MCM-41	35
1.1.2. Sílice mesoestructurada SBA-15	35
1.1.3. Sílice mesoestructurada KIT-6	36
1.1.4. Sílice mesocelular	36
1.1.5. Nanoesferas organosilíceas de núcleo sólido y pared mesoporosa	37

1.2.	Materiales de sílice: eliminación del surfactante	39
1.3.	Materiales mesoporosos sílice-carbono	40
1.3.1.	Formación de carbono a partir del propio surfactante o agente porógeno	40
1.3.2.	Formación de carbono a partir de un precursor de carbono externo	41
1.4.	Materiales derivados de los <i>composites</i> sílice-carbono	42
1.4.1.	<i>Composites</i> sílice-carbono con morfología singular de tipo nano-sonajero	42
1.4.2.	Materiales de carbono mesoporoso	42
2.	FUNCIONALIZACIÓN	43
2.1.	Incorporación de grupos oxigenados	43
2.2.	Incorporación de grupos sulfónicos	43
2.3.	Incorporación de funcionalidades nitrogenadas	43
2.4.	Incorporación de funcionalidades de azufre	44
2.5.	Incorporación de funcionalidades magnéticas	44
3.	CARACTERIZACIÓN	45
3.1.	Caracterización Estructural	45
3.1.1.	Adsorción física de nitrógeno	45
3.1.2.	Microscopía electrónica de barrido (SEM)	46
3.1.3.	Microscopía electrónica de transmisión (TEM)	46
3.1.4.	Difracción de rayos X (XRD)	46
3.2.	Caracterización Química	49
3.2.1.	Espectroscopia Raman	49
3.2.2.	Espectroscopia de Infrarrojos (IR)	49
3.2.3.	Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS)	49

3.2.4. Desorción a temperatura programada (TPD)	50
3.2.5. Análisis termogravimétrico (TGA)	50
3.2.6. Análisis elemental	51
3.2.7. Acidez superficial	51
3.2.8. Determinación del pH	52
4. APLICACIONES	52
4.1. Inmovilización de biomoléculas	52
4.2. Adsorción/degradación de colorantes	54
4.2.1. Adsorción de azul de metileno (MB)	54
4.2.2. Degradación de verde ácido 25 (AG 25) y reactivo azul brillante de remazol R (RBBR)	55
4.3. Retención de metales pesados	56
4.4. Catálisis ácida heterogénea	56
RESULTADOS	59
Bloque I SÍNTESIS, FUNCIONALIZACIÓN Y APLICACIÓN DE MATERIALES MESOESTRUCTURADOS SÍLICE-CARBONO	61
1. Resumen	61
2. Síntesis de Materiales Mesoestructurados Sílice-Carbóno	65
2.1. Empleo del surfactante como precursor de carbóno	65
2.1.1 Mecanismo de formación de la capa de carbóno	67
2.2. Empleo de un compuesto químico externo como precursor de carbóno	70
3. Funcionalización	72
3.1. Incorporación de grupos oxigenados	72
3.2. Incorporación de grupos sulfónicos	73

3.3. Incorporación de funcionalidades nitrogenadas	76
3.4. Incorporación de funcionalidades de azufre	78
3.5. Materiales mesoestructurados de carbono funcionalizados con nitrógeno y azufre	80
4. Aplicaciones	81
4.1. Adsorción de colorantes	81
4.2. Retención de metales pesados	83
4.3. Catálisis ácida heterogénea: reacciones de esterificación	85
5. Conclusiones	88
6. Publicaciones	93
6.1. Artículo I	95
6.2. Artículo II	119
6.3. Artículo III	139
6.4. Artículo IV	165
Bloque II MATERIALES MESOPOROSOS SÍLICE-CARBONO Y SUS DERIVADOS CON MORFOLOGÍAS SINGULARES DE TIPO SONAJERO Y CÁPSULA	187
1. Resumen	187
2. Síntesis de materiales mesoporosos sílice-carbono	191
2.1. Empleo de un compuesto químico externo como precursor de carbono	191
2.1.1. Materiales con morfología singular: Nano-sonajeros	192
2.2. Empleo del agente porógeno como precursor de carbono	193
2.2.1. Mecanismo de formación de la capa de carbono	194
2.2.2. Materiales con morfología singular: Cápsulas de carbono mesoporoso	197

3. Funcionalización: Incorporación de nanopartículas magnéticas	198
4. Aplicaciones	200
4.1. Inmovilización de Citocromo C	201
4.2. Inmovilización de la enzima Lacasa	202
4.2.1. Degradación de colorantes por acción del sistema Lacasa-cápsulas magnéticas	204
5. Conclusiones	205
6. Publicaciones	209
6.1. Artículo V	211
6.2. Artículo VI	223
6.3. Artículo VII	245
CONCLUSIONES GENERALES	265
BIBLIOGRAFÍA	273

Lista de Figuras

Introducción		página
Figura 1.	Esquema de la organización seguida en la memoria.	3
Figura 2.	Ilustración de las posibles estructuras de los materiales mesoestructurados de sílice: a) hexagonal 2D (MCM-41, con grupo espacial $p6mm$), b) cúbico 3D (MCM-48, con grupo espacial $la3d$) y c) laminar (MCM-50, con grupo espacial $p2$).	11
Figura 3.	(a) Representación de la técnica de nanomoldeo empleando como nanomolde una sílice mesoporosa. 1) Impregnación con un precursor de carbono y polimerización; 2) carbonización; 3) eliminación del molde síliceo. Como producto, se obtiene un material de carbono mesoporoso nanomoldeado. (b) Imágenes de TEM de una sílice mesoporosa y su réplica de carbono obtenida por nanomoldeo.	16
Figura 4.	Panel de ilustraciones sobre el control de las propiedades estructurales de los materiales mesoporosos de carbono: a) Tamaño de poro de la sílice y en consecuencia del material final de carbono, b) estructura porosa en función del grado de infiltración de la sílice con el precursor de carbono, c) tamaño de las partículas, d) distribución de tamaño de poros y e) morfología.	17
Figura 5.	Representación esquemática del trabajo realizado	28
Experimental		página
Figura 6.	Representación de la estructura hexagonal con simetría $p6mm$ de un material mesoestructurado de sílice SBA-15 y ecuación para el cálculo de α_0 (Ecuación 2).	47

Figura 7.	Estructura química del colorante de tipo antraquinona azul de metileno (MB).	54
------------------	--	----

Resultados		página
Bloque I: Síntesis, Funcionalización y Aplicación de Materiales Mesoestructurados Sílice-Carbono		
Figura 8.	Ilustración de los apartados desarrollados en este capítulo. Etapas de síntesis: (1) A partir del propio surfactante. Eliminación del surfactante por (2) extracción con disolventes o (3) por calcinación. (4) Incorporación de un precursor de carbono. (5) Carbonización.	64
Figura 9.	Ilustración del mecanismo de formación de la capa de carbono en los <i>composites</i> mesoestructurados mediante carbonización del propio surfactante.	69
Figura 10.	Ilustración del mecanismo de formación de la capa de carbono en los <i>composites</i> mesoestructurados a partir de DN como precursor. (1) Eliminación del surfactante. (2) Impregnación con el precursor de carbono (DN). (3) Carbonización.	71
Figura 11.	Imágenes de SEM del <i>composite</i> sílice mesocelular/C (a) antes y (b) tras la sulfonación, así como un esquema ilustrativo de la química superficial de la capa de carbono.	75
Figura 12.	a) Espectros de XPS del nivel N 1s correspondientes al polímero de polipirrol (Ppy) y a los <i>composites</i> sílice SBA-15/C dopados con nitrógeno y carbonizados a 500 °C (SCN-500) y a 800 °C (SCN-800). b) Ilustración de las funcionalidades nitrogenadas observadas por XPS, nitrógeno de tipo: pirrólico-piridónico (N-5), piridínico (N-6), cuaternario (N-Q) y N-óxido de piridina (N-X). c) Modelo de la estructura química de la capa de carbono en los <i>composites</i> .	78
Figura 13.	Imágenes de SEM de la sílice SBA-15 (a) y del <i>composite</i>	79

SBA-15/C dopado con azufre carbonizado a 500 °C (b) y 800 °C (c). A la derecha se muestra un esquema de la estructura química de la capa de carbono.

- Figura 14.** Ilustración del mecanismo de adsorción de azul de metileno (MB) sobre el *composite* SBA-15/C funcionalizado con grupos carboxílicos. 83
- Figura 15.** Cantidades de metales pesados retenidos mediante adsorción en la sílice KIT-6 y en sus derivados, el *composite* KIT-6/C (CKD) y este material funcionalizado con grupos carboxílicos (CKD-ox). 84
- Figura 16.** Ilustración de las reacciones de esterificación con etanol de los tres compuestos orgánicos seleccionados en este trabajo. (MA: anhídrido maleico; MEM: monoetil maleato; DEM: dietil maleato; SA: ácido succínico; MES: monoetil succinato; DIES: dietil succinato; OA: ácido oleico; EO: etil oleato). 86
- Figura 17.** Mecanismo de reacción propuesto sobre la capa de carbono sulfonada de los *composites* S/C. 87
- Figura 18.** Reutilización del *composite* KIT-6/C carbonizado a 500 °C y sulfonado como catalizador de la reacción de esterificación de anhídrido maleico con etanol. 88
- Bloque II: Materiales Mesoporosos Sílice-Carbono y sus Derivados con Morfologías Singulares de Tipo Sonajero y Cápsula**
- Figura 19.** Ilustración de los apartados desarrollados en este capítulo. a) Síntesis convencional de los *composites* sílice-carbono y sus derivados: (1) eliminación del agente porógeno por calcinación; (2) infiltración de un precursor de carbono; (3) carbonización; (4) disolución parcial y (5) total de la sílice. b) Síntesis directa: (1) oxidación, impregnación con ácido sulfúrico y carbonización y (2) disolución total de la sílice. (SCMS: “*solid core mesoporous shell*” nanoesferas organosilíceas de núcleo sólido y pared mesoporosa; 192

	RBBR: "remazol brilliant blue R" azul brillante de remazol R.	
Figura 20.	Imágenes de TEM de los <i>composites</i> sílice@carbono preparados a diferentes tiempos disolución de la sílice.	195
Figura 21.	Ilustración del mecanismo de transformación del grupo alquílico (-CH ₂) ₁₇ -CH ₃) del agente porógeno C ₁₈ TMS a carbono por acción del ácido sulfúrico	198
Figura 22.	Imágenes de SEM (a y b) y de TEM (c y d) para cápsulas de carbono deformadas (a y c) y esféricas (b y d).	200
Figura 23.	(a) Imagen de TEM de las cápsulas de carbono mesoporoso funcionalizadas con nanopartículas magnéticas de óxido de hierro y (b) ejemplo de su separación magnética en medio acuoso.	201

Lista de Tablas

		página
Tabla 1.	Detalles de las revistas científicas en las que se han publicado los artículos presentados en esta memoria.	5
Tabla 2.	Condiciones de síntesis y mesoestructura de los materiales de sílice elaborados en este trabajo.	39
Tabla 3.	Estructura química de los colorantes empleados en los ensayos de degradación.	55
Tabla 4.	Cantidades específicas de los reactivos involucrados en las tres reacciones de esterificación.	57
Tabla 5.	Capacidad máxima de adsorción de azul de metileno de diferentes adsorbentes recogidos en la literatura.	82

Resumen

El diseño de nanomateriales se ha convertido, en los últimos años, en un campo de la nanotecnología de gran interés que evoluciona continuamente hacia la búsqueda de materiales que se adapten por completo a las exigencias de su posterior aplicación. En este sentido, el empleo de materiales compuestos que unifiquen las características aportadas por cada uno de sus componentes, así como otras nuevas derivadas del conjunto, supondría un gran avance. Por ello, la presente tesis doctoral aborda el diseño y la fabricación de materiales mesoporosos compuestos sílice-carbono.

En la primera parte del trabajo se investigó la síntesis de *composites* mesoestructurados sílice-carbono con propiedades texturales definidas, a partir de la incorporación de una capa de carbono sobre la superficie interna de la sílice. Los materiales resultantes presentaron, por una lado, las características típicas de la sílice mesoestructurada, tales como una elevada área superficial ($500-700 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), un notable volumen de poros ($\sim 1 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$) y una porosidad constituida por mesoporos de tamaño uniforme. Por otro lado, se comprobó que la capa de carbono, generada tanto a partir del surfactante usado en la síntesis de la sílice como a partir de un precursor de carbono externo, recubre uniformemente la porosidad de la sílice. En ciertos casos, las propiedades químicas de los *composites* fueron modificadas mediante la funcionalización de la capa de carbono. Esta funcionalización se realizó a través de: i) la incorporación post-síntesis de funcionalidades oxigenadas y sulfónicas; y ii) la introducción directa de heteroátomos mediante el empleo de precursores ricos en nitrógeno o azufre.

La combinación de las propiedades texturales y químicas procuró un excelente comportamiento de los *composites* como adsorbentes de colorantes y metales pesados en fase acuosa, y como sólidos ácidos en diferentes reacciones de esterificación.

En la segunda parte de la memoria se estudió el diseño de *composites* mesoporosos sílice-carbono de morfología esférica. Su síntesis, bien a partir del compuesto porógeno usado en la síntesis de las nanoesferas de sílice, o bien mediante la adición de un precursor de carbono, generó *composites* provistos de un núcleo de sílice no poroso, envuelto en una corteza de sílice con una porosidad parcialmente ocupada por la capa de carbono. La posterior eliminación selectiva de la sílice dio lugar a estructuras de morfología singular de tipo nano-sonajero. Tales *composites* están formados por una cápsula de carbono mesoporoso ($\sim 40\text{-}50$ nm de espesor) en cuyo interior se encuentra confinada una esfera de sílice no porosa de tamaño modulable (entre 330-160 nm) a través del control del tiempo de acción del agente disolvente de la sílice. Finalmente, la completa eliminación de la sílice generó materiales mesoporosos de carbono con una elevada área superficial ($1620\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$), un gran volumen de poros ($2.3\text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$) y morfología de cápsula, estando ésta compuesta de un hueco macroporoso de ~ 350 nm y una capa de carbono de ~ 50 nm de espesor.

Las cápsulas de carbono se emplearon como plataforma para la fabricación de *composites* con propiedades magnéticas mediante la inserción de nanopartículas inorgánicas sobre su corteza mesoporosa. El potencial de tales *composites* se demostró mediante su empleo como nano-contenedores de biomoléculas, y como bio-catalizadores en la degradación de colorantes. La recuperación de los materiales del medio líquido se realizó de una manera rápida, sencilla y eficaz a través de un imán convencional.

Abstract

The design of nanomaterials has attracted widespread interest in recent years and it is constantly growing in the search for novel materials whose properties fulfil the requirements of increasingly demanding applications. The use of *composite* materials which embody both the characteristics of each individual component and new properties arising from their combination, will act as a further stimulus to progress in this field. The present thesis focuses on the design and fabrication of mesoporous silica-carbon *composites*.

In the first part of the thesis, mesostructured silica-carbon *composites* with well-defined textural properties were synthesized by the incorporation of a carbon film over the internal surface of the silica materials. The resulting materials exhibited, on one hand, the characteristics typical of mesostructured silica, such as a high surface area ($500\text{-}700\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$), a large pore volume ($\sim 1\text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$) and a porosity made up of uniform mesopores. On the other hand, the generated carbon layer uniformly covers the porosity of the silica material independently of the carbon precursor used (i.e. the surfactant used in synthesis of the silica or an external carbon precursor). In specific cases, the chemical properties of the *composites* were modified by the functionalization of the carbon layer. Functionalization was performed following two procedures: i) the post-synthesis incorporation of oxygen and sulfonic functional groups; and ii) direct introduction *via* the use of nitrogen or sulphur rich carbon precursors.

The combination of specially tailored textural and chemical properties gave rise to high-performance sorbents for dyes and heavy metals in aqueous solution as well as to excellent solid acid catalysts for esterification reactions.

In the second part of the manuscript, mesoporous silica-carbon *composites* with a spherical morphology were designed and synthesized. By

means of the porogen agent used in the synthesis of silica nanospheres or by adding a carbon precursor, it was possible to prepare *composites* consisting of a solid silica core covered by a porous silica shell whose porosity was partially occupied by a layer of carbon. Subsequent etching of the silica generated nanorattles which are composed of tunable silica spherical nanoparticles confined inside mesoporous carbon shells ($\sim 40\text{-}50$ nm thick). The diameter of the silica core was tuned (between 330 and 160 nm) by varying the etching time. Finally, complete dissolution of the silica led to mesoporous carbon capsules with a high surface area ($1620\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$), a large pore volume ($2.3\text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$), a central macroporous core of diameter ~ 350 nm and a carbon shell thickness of ~ 50 nm.

Magnetic *composites* were prepared by incorporating magnetic inorganic nanoparticles inside the pores of the carbon capsule shell. The potential of these *composites* as nano-containers of biomolecules and as biocatalysts for dye degradation was demonstrated. The recovery of the materials from the liquid medium was achieved quickly and efficiently by using a simple conventional magnet.

Organización de la Memoria

Organización de la Memoria

La presente memoria describe la síntesis, caracterización y aplicación de materiales mesoporosos compuestos sílice-carbono y sus derivados con propiedades avanzadas. La organización de los contenidos se ilustra en el siguiente esquema:



Figura 1. Esquema de la organización seguida en la memoria.

En la **Introducción** se expone una visión general de los materiales porosos ordenados, ilustrada con diversos ejemplos encontrados en la bibliografía, así como una descripción de las propiedades de los materiales porosos ordenados de naturaleza sílicea y carbonosa. Posteriormente, se presentan las ventajas del desarrollo de materiales compuestos sílice-carbono mesoporosos que combinan las características de ambos constituyentes puros y las metodologías de síntesis disponibles. Adicionalmente, se estudian las diferentes vías de incorporación de una amplia variedad de funcionalidades sobre los materiales preparados con el fin de conferirles nuevas propiedades específicas.

Tras dar a conocer las ideas generales sobre las que versa la presente memoria, se especifican los **Objetivos**.

En el apartado **Experimental** se resumen los procedimientos de síntesis de los materiales en estudio, así como las técnicas analíticas y las metodologías seguidas para una caracterización y aplicación apropiadas de los materiales elaborados.

La sección destinada a **Resultados y Discusión** se ha dividido en dos capítulos. Ambos recogen los resultados más significativos y las conclusiones incluidas en los artículos publicados, así como una copia de los mismos. Estableciendo como pilar propulsor del trabajo la síntesis de materiales mesoporosos compuestos sílice-carbono, en el *Bloque I* se recogen cuatro publicaciones relacionadas con su síntesis y una descripción de las propiedades texturales. Por su parte, el *Bloque II* alberga el compendio de tres publicaciones relacionadas con la síntesis de *composites* de morfología controlada. Además, ambas secciones estudian la funcionalización de los materiales preparados y demuestran su potencial mediante diversas aplicaciones.

Finalmente, en el apartado de **Conclusiones generales** se indican las principales aportaciones del trabajo realizado y expuesto en esta memoria.

Los datos correspondientes a las publicaciones mencionadas se indican en la Tabla 1.

Tabla 1. Detalles de las revistas científicas en las que se han publicado los artículos presentados en esta memoria.

Publicación	Año	Revista	Factor de Impacto	Área	Posición/área (percentil)
Mesostructured silica-carbon <i>composites</i> synthesized by employing surfactants as carbon source	2010	Microporous and Mesoporous Materials	3.220	Materials Science, Multidisciplinary	37/225 (Q1)
Sulfonated mesoporous silica-carbon <i>composites</i> and their use as solid acid catalysts	2012	Applied Surface Science	2.103	Materials Science, Coatings & films	2/18 (Q1)
Functionalization of mesoporous silica-carbon <i>composites</i>	2013	Materials Chemistry and Physics	2.234	Materials Science, Multidisciplinary	51/232 (Q1)
Carboxyl-functionalized mesoporous silica-carbon nano- <i>composites</i> as efficient adsorbents in liquid phase	2013	Microporous and Mesoporous Materials	3.285	Materials Science, Multidisciplinary	39/232 (Q1)
Silica@Carbon mesoporous nanorattle structures synthesized by means of a selective etching strategy	2010	Materials Letters	2.120	Materials Science, Multidisciplinary	51/225 (Q1)
Synthesis of Uniform Mesoporous Carbon Capsules by Carbonization of Organosilica Nanospheres	2010	Chemistry of Materials	6.400	Materials Science, Multidisciplinary	12/225 (Q1)
Magnetically separable carbon capsules loaded with laccase and their application to dye degradation	2011	RSC Advances	-	-	-

Fuente: Journal Citation Reports (Web of Knowledge).

Introducción

Introducción

1. MATERIALES NANOPOROSOS

A lo largo de los últimos años se ha producido una gran evolución en el campo del diseño de nanomateriales, permitiendo un control más preciso de sus propiedades físicas y químicas, y con ello un mejor ajuste a las exigencias de su posterior aplicación.

Tradicionalmente, procesos tan comunes como la catálisis o la adsorción se han basado en el empleo de sólidos porosos de elevada área superficial y química específica. De todos ellos, el **carbón activo** está considerado como el material poroso por excelencia debido a su estabilidad, fácil procesado, disponibilidad en una amplia variedad de formas y relativo bajo coste. Este tipo de material se caracteriza por poseer elevados valores de área superficial ($400 - 2000 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) y volumen de poros ($0.2 - 2 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$), en combinación con una amplia distribución de tamaños de poro en el rango de los micro-mesoporos, de la cual una gran proporción corresponde a microporosos ($< 2 \text{ nm}$). Estas características texturales posibilitan el empleo de los carbones activos como adsorbentes de pequeñas moléculas, tanto en fase líquida como gaseosa [1]. Sin embargo, su utilización se ve restringida en ciertas aplicaciones que requieren, o bien un estricto control del tamaño y la uniformidad de los poros, o bien un mayor tamaño de poro (v.g. adsorción de biomoléculas). Con el fin de solventar el primer inconveniente, se presentaron las **zeolitas** como la primera familia de materiales microporosos de naturaleza silíceas con una estructura porosa altamente ordenada y una distribución de tamaño de poro muy estrecha. Estos materiales resultan idóneos para procesos industriales de intercambio iónico, de separación de gases o petroquímicos [2, 3]. Sin embargo, su reducido tamaño de poro ($< 2 \text{ nm}$) restringe su empleo a la manipulación de moléculas pequeñas, suponiendo una importante limitación cuando se requiere el manejo de moléculas de

mayor tamaño, tan necesarias en aplicaciones más sofisticadas como la biomedicina, la industria farmacéutica o la producción de biodiésel [4].

2. MATERIALES DE SÍLICE MESOESTRUCTURADA

A principios de los años 90, científicos de la *Mobil Oil Corporation* presentaron una nueva familia de **materiales mesoporosos ordenados de sílice** bautizada como M41S [5]. Desde su descubrimiento, han sido numerosos los estudios encaminados tanto hacia el desarrollo de nuevos tipos de materiales mesoporosos de sílice, como a la mejora de los procesos de obtención [6-8]. La importancia de estos sólidos, con poros en el rango de los mesoporos (2 - 50 nm), radica en sus propiedades especiales, tales como:

- i. Una elevada porosidad, constituida por mesoporos de tamaño uniforme y modulable, típicamente entre los 2 y 10 nm.
- ii. Un ordenamiento poroso bien definido o mesoestructura (simetría hexagonal 2D, cúbica 3D o laminar).
- iii. Un fácil control de la morfología y el tamaño de las partículas.
- iv. Unas propiedades químicas superficiales modulables mediante la incorporación de una amplia variedad de heteroátomos y grupos funcionales orgánicos (v.g. Ti, Al, AlCl_3 , BF_3 y funcionalidades de tipo tiol, amino o ciano) [9].

Los materiales mesoporosos de sílice pueden prepararse mediante la técnica *sol-gel*, como en el caso de los aerogeles o los xerogeles, o mediante la técnica de *endo-nanomoldeo*, empleando un surfactante como agente director de la estructura silíceo. Mientras que a través de la técnica *sol-gel* se obtienen materiales económicos pero cuya estructura porosa se encuentra poco organizada, la técnica de *endo-nanomoldeo* proporciona materiales de sílice ordenados con una amplia variedad de estructuras.

La técnica de *endo-nanomoldeo* se fundamenta en el empleo de surfactantes para dirigir los procesos de ensamblado y condensación del

precursor de sílice. El surfactante, o agente director de la estructura de la sílice, se compone de moléculas de carácter anfifílico con al menos un dominio hidrofílico (cabeza polar) y un dominio hidrofóbico (cadena hidrocarbonada apolar). En función de la naturaleza del grupo polar, los surfactantes se clasifican en iónicos (aniónicos y catiónicos), no iónicos y neutros. En medio acuoso y bajo las condiciones de síntesis adecuadas, las moléculas de surfactante se disponen formando micelas para minimizar el contacto de las colas apolares con el medio acuoso, hacia donde se orientan las cabezas polares. Posteriormente, las micelas se deforman y autoensamblan generando organizaciones supramoleculares o estructuras de tipo cristal líquido, sobre las que se organiza y condensa el precursor de sílice, es decir, estas estructuras dirigen la síntesis de la sílice actuando como moldes [5]. Finalmente, la eliminación de las moléculas de surfactante da lugar a la porosidad del material de sílice final.

Esta metodología constituye una ruta de síntesis muy versátil que permite controlar y modular el tamaño de poro a través de: i) el tipo de surfactante seleccionado (*i.e.* naturaleza química, longitud de la cadena hidrocarbonada), ii) los aditivos incorporados (*v.g.* agentes de hinchamiento de la micela que aumentan el tamaño de poro) y iii) las condiciones de síntesis (*i.e.* pH, estequiometría de reactivos y temperatura). Simultáneamente, esta técnica permite el control del ordenamiento de la porosidad en estructuras tipo hexagonal, cúbica o laminar, tal y como se muestra en la Figura 2.



Figura 2. Ilustración de las posibles estructuras de los materiales mesoestructurados de sílice: a) hexagonal 2D (MCM-41, con grupo espacial $p6mm$), b) cúbico 3D (MCM-48, con grupo espacial $la3d$) y c) laminar (MCM-50, con grupo espacial $p2$).

Paralelamente al control de la estructura porosa, esta metodología permite modular la morfología de las partículas de sílice. Así, mientras que los métodos tradicionales conducen a materiales de morfología irregular y tamaños muy diversos, la modificación de las condiciones experimentales permite generar materiales de sílice con apariencias externas definidas (v.g. esferas, monolitos, láminas o prismas hexagonales) y tamaños uniformes [8].

Entre los materiales mesoporosos ordenados de sílice más representativos se encuentran el MCM-41 (*Mobil Composition of Matter*) [10], formado por el empaquetamiento de canales unidireccionales en geometría hexagonal; el SBA-15 (*Santa Barbara Amorphous*) [11], análogo al MCM-41 pero con interconexión entre los canales; el KIT-6 (*Korean Institute of Technology*) [12], constituido por una red tridimensional cúbica bicontinua; y la sílice mesocelular MCF (*Mesocellular Foam*) [13], con estructura tridimensional en forma de espuma compuesta por celdas esféricas de gran tamaño interconectadas por ventanas.

Ciertas aplicaciones específicas, como procesos catalíticos o de adsorción, requieren materiales que posean, además de unas propiedades estructurales avanzadas, una actividad, selectividad y estabilidad notables. Esto se puede lograr a través de la funcionalización química de estos materiales. Tal funcionalización se puede llevar a cabo mediante la incorporación de heteroátomos, bien en las paredes de los poros o bien sobre la superficie [14], y mediante el anclaje de grupos orgánicos sobre su superficie [15]. La incorporación de componentes orgánicos permite: i) modular la hidrofobicidad/hidrofilidad del material de sílice, facilitando la unión a las moléculas deseadas; ii) aumentar la reactividad, iii) mejorar la protección superficial frente al ataque químico y iv) modificar sus propiedades mecánicas, aportando mayor flexibilidad, y ópticas. Por otro lado, la funcionalización con componentes inorgánicos puede incrementar la estabilidad térmica, mecánica y estructural, a la par que puede mejorar la selectividad y actividad en ciertas reacciones catalíticas [16].

En general, existen dos vías de funcionalización superficial de los materiales nanoporosos de sílice: i) el método de *grafting* (o injerto) y ii) el método de co-condensación. El primero es un proceso de post-síntesis basado en la modificación de la superficie de un material de sílice ya preparado con grupos orgánicos, a través de reacciones de sililación entre los grupos silanol y un alquil- o alcoxi-clorosilano como precursor orgánico. Así, Zhao y col. [17] publicaron la modificación superficial de la sílice MCM-41 a través del anclaje de trimetilclorosilano (TMCS) a través de reacciones de sililación. Los materiales finales, con una elevada hidrofobicidad, resultaron idóneos en la eliminación de compuestos orgánicos volátiles (VOCs), en presencia de altas concentraciones de vapor de agua [18]. El método de *grafting* puede ser también aplicado al anclaje de especies catalíticas (v.g. Ti, V, AlCl_3 o BF_3), entre las que destaca el AlCl_3 debido a su elevada acidez, actividad catalítica y selectividad en reacciones de alquilación [19, 20].

Por el contrario, el método de co-condensación es un proceso directo en el que dos precursores, un tetra-alcoxisilano y un organosilano, reaccionan por co-condensación en presencia de un agente director de la estructura, generando una sílice mesoestructurada modificada con una gran variedad de funcionalidades (v.g. de tipo alquilo, tiol, amino, ciano, aromático o vinilo) [9]. Así, por ejemplo, Chong y col. [21] sintetizaron SBA-15 funcionalizada a través de la condensación de tetraetilortosilicato (TEOS) con aminopropiltriétoxosilano (APTES). Además de la modificación de la química superficial, otras funcionalidades con propiedades específicas pueden ser incorporadas en los materiales mesoestructurados de sílice. La inserción, por ejemplo, de nanopartículas magnéticas permite la obtención de *composites* con propiedades magnéticas, sin renunciar a las características texturales de la sílice original. Así, Valdés-Solís y col. [22] llevaron a cabo la inserción de nanopartículas inorgánicas de ferrita de ~ 6 nm en la porosidad de la sílice. Tal incorporación confiere un carácter superparamagnético al *composite* final, conservándose una elevada área superficial y una porosidad uniforme constituida por mesoporos de ~ 10 nm. Estos *composites* magnéticos resultaron idóneos para la inmovilización de biomoléculas (v.g. 500 mg

Lisozima·g⁻¹ para un *composite* SBA-15 con un 20 % de óxido de hierro), siendo recuperados fácilmente del medio acuoso a través de la aplicación de un campo magnético externo.

A pesar de suponer un gran avance en el campo de los nanomateriales con un gran interés práctico, los materiales mesoestructurados de sílice aún presentan ciertas limitaciones que restringen su aplicabilidad en ciertos procesos. Así, poseen una baja conductividad eléctrica, y en general, una baja estabilidad térmica y mecánica en medio acuoso. Por otro lado, su funcionalización requiere procesos complejos y costosos que, en ocasiones, conducen a una severa reducción del tamaño y el volumen de poros, lográndose tan sólo una baja concentración de funcionalidades, ya que viene limitada por la concentración de grupos superficiales silanol (método *grafting*).

Finalmente, es importante señalar que, debido a la facilidad con la que se pueden controlar su morfología y características texturales, la sílice es el material inorgánico más utilizado como nanomolde en la fabricación de materiales de carbono mesoporoso o bien de otros materiales porosos orgánicos (polímeros) o inorgánicos (óxidos metálicos) [23, 24].

3. MATERIALES DE CARBONO MESOPOROSO

Los materiales de carbono mesoporoso están considerados por muchos investigadores como “la siguiente generación de materiales mesoporosos” [25]. Se caracterizan por su baja densidad, elevada conductividad térmica y eléctrica, y gran estabilidad mecánica, térmica y química bajo condiciones no oxidantes. Además, estos materiales son más resistentes a los cambios estructurales que puedan tener lugar en medio acuoso en comparación con los materiales mesoestructurados de sílice, debido a la hidrofiliidad de estos últimos [26]. La combinación de estas propiedades junto con una elevada área superficial y una estrecha distribución de tamaño de poros en el rango de los mesoporos, favorecen el empleo de los

materiales mesoporosos de carbono en aplicaciones tales como el almacenamiento de energía eléctrica en supercondensadores [27, 28], como soportes para la inmovilización de enzimas [29], en procesos de adsorción [30] o en catálisis heterogénea para la producción de biodiésel [31].

Existen diferentes métodos para controlar la formación de mesoporosidad en los materiales de carbono, como: a) combinación de activación física y química [32], b) carbonización de geles orgánicos [33], o c) carbonización de precursores de carbono en presencia de sales metálicas o compuestos organometálicos [34]. Si bien todos estos métodos permiten obtener materiales con una elevada proporción de mesoporosos, el volumen de microporos suele ser también considerable y la distribución de tamaño de poro bastante ancha.

La técnica de **nanomoldeo**, utilizada por primera vez en 1982 por Gilbert y col. [35], permite sintetizar materiales porosos ordenados con distribuciones de tamaños de poro muy estrechas. Se fundamenta en la carbonización de un compuesto orgánico confinado dentro del esqueleto de un material inorgánico utilizado como molde que, posteriormente, es eliminado. La Figura 3 recoge una representación esquemática de las diferentes etapas que componen este proceso: a) síntesis de un material inorgánico poroso como molde, b) infiltración de la estructura porosa del molde con un precursor de carbono, c) polimerización de la sustancia infiltrada (el precursor de carbono suele ser un pre-polímero), d) carbonización del *nanocomposite* formado y, finalmente, e) eliminación selectiva del molde. Entre la gran variedad de compuestos orgánicos que pueden ser utilizados como precursores de carbono se encuentran la sacarosa, las resinas fenólicas, el alcohol furfúrico, el pirrol, el antraceno o el cloruro de polivinilo [36, 37].

Ryoo y col. [38] fueron pioneros en la síntesis de un material de carbono mesoporoso. Empleando la sílice mesoestructurada MCM-48, como molde, y sacarosa, como fuente de carbono, sintetizaron un material de carbono con una estructura cúbica tridimensional (CMK-1). Más

recientemente, este mismo grupo publicó la síntesis de materiales de carbono mesoporoso ordenados hexagonalmente (CMK-3) utilizando como molde sílice SBA-15 [39].

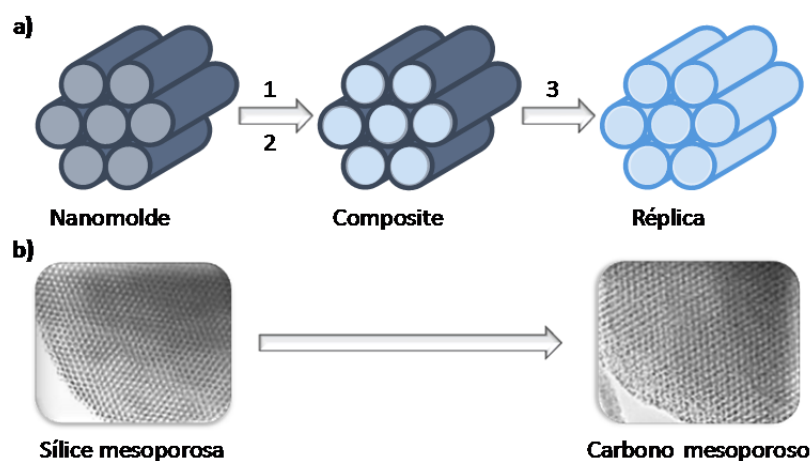


Figura 3. (a) Representación de la técnica de nanomoldeo empleando como nanomolde una sílice mesoporosa. 1) Impregnación con un precursor de carbono y polimerización; 2) carbonización; 3) eliminación del molde sílice. Como producto, se obtiene un material de carbono mesoporoso nanomoldeado. (b) Imágenes de TEM de una sílice mesoporosa y su réplica de carbono obtenida por nanomoldeo.

La característica principal de esta metodología estriba en el hecho de que el carbono posee una estructura porosa que es una réplica del esqueleto síliceo empleado como molde. Como consecuencia, en función de las características del molde seleccionado y las condiciones de síntesis, se pueden modular y controlar las características estructurales del producto final (morfología y tamaño de partícula, tamaño de poro, ordenamiento de la porosidad, etc.), como se muestra en la Figura 4. Así, por ejemplo, Fuertes y col. [40-42] estudiaron la modulación del *tamaño de poro* a través de la modificación de la temperatura de síntesis de la sílice porosa. Un incremento de esta temperatura permite aumentar uniformemente el espesor de la pared

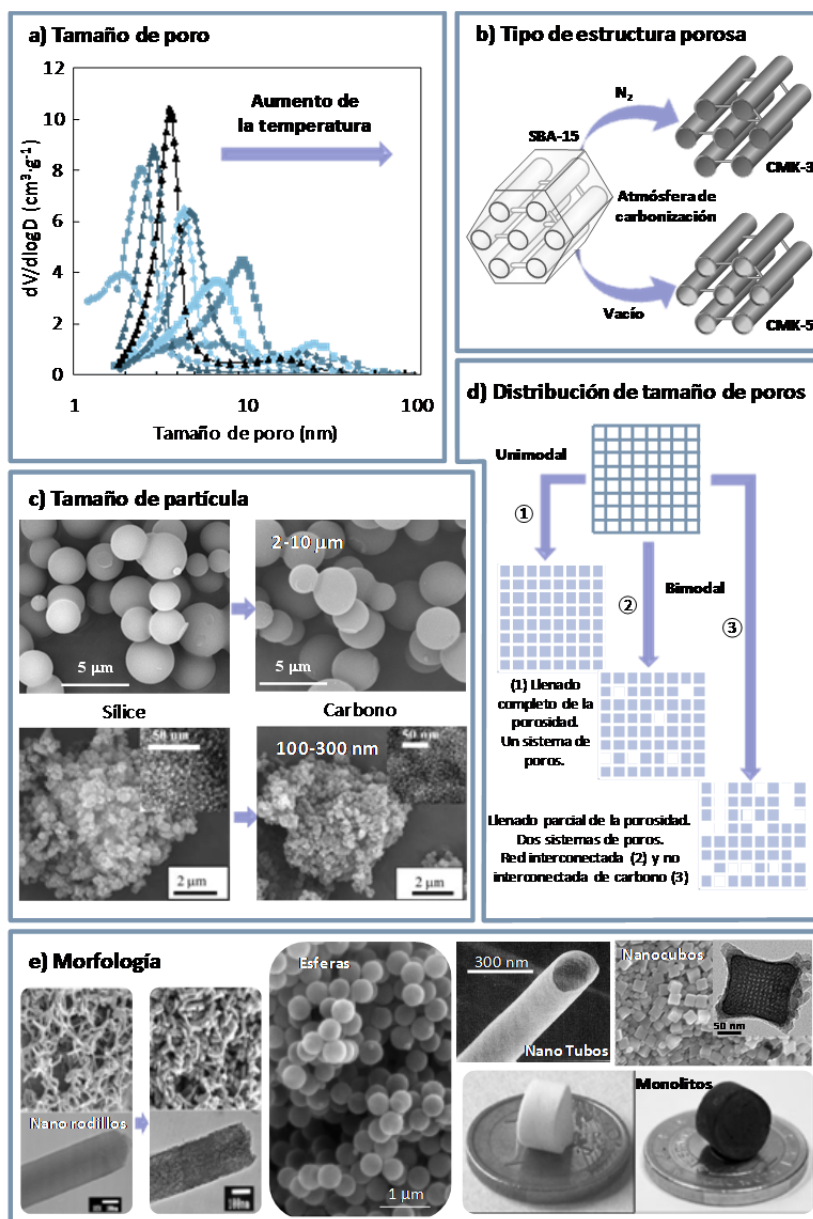


Figura 4. Panel de ilustraciones sobre el control de las propiedades estructurales de los materiales mesoporosos de carbono: a) Tamaño de poro de la sílice y en consecuencia del material final de carbono, b) estructura porosa en función del grado de infiltración de la sílice con el precursor de carbono, c) tamaño de las partículas, d) distribución de tamaño de poros y e) morfología.

de la sílice empleada como molde y por tanto disminuir el tamaño de poro del material carbonoso final.

Si bien el tipo de sílice mesoporosa seleccionado es uno de los parámetros principales que condiciona que el material de carbono resultante posea una *porosidad ordenada* (v.g. SBA-15) o *desordenada* (v.g. xerogel de sílice); la modificación de las condiciones de carbonización puede condicionar también la estructura porosa de los materiales finales. Así, la carbonización de un precursor de carbono confinado en la porosidad de una sílice SBA-15 en atmósfera de nitrógeno genera un carbono constituido por nano-rodillos (CMK-3) [39], mientras que su carbonización a vacío da lugar a un carbono formado por nano-tubos (CMK-5) [43].

Otra vía para modificar la distribución de tamaños de poro del material de carbono nanomoldeado es a través de la cantidad de precursor de carbono infiltrado en la porosidad del molde. Así, se pueden obtener materiales de carbono mesoporoso con uno (*unimodal*) o dos sistemas (*bimodal*) de poros según que el llenado de la porosidad sea completo o parcial, respectivamente [29, 44].

El *tamaño de las partículas* de sílice, y en consecuencia, el correspondiente a las partículas del material de carbono, también puede ser modulado mediante el control de las condiciones de síntesis (v.g. el tiempo de agitación) [45]. Por otra parte, cuando estas partículas son muy pequeñas (i.e. < 200 nm), dan lugar a porosidad textural, que corresponde a los intersticios entre las partículas, y es importante de cara a facilitar el acceso a los poros estructurales [46].

La morfología de las partículas es otro parámetro controlable a partir de la selección de un material de sílice con la morfología deseada y unas condiciones de síntesis determinadas. De este modo, se pueden obtener materiales de carbono nanomoldeados con morfologías tales como películas o membranas, esferas, cápsulas, rodillos, fibras, nano-alambres, nanotubos y monolitos. Así, Fuertes y col. sintetizaron materiales de carbono mesoporoso con partículas esférica de tamaño modulable a partir de esferas de sílice

mesoporosa como molde [45], mientras que Álvarez y col. sintetizaron monolitos de carbono macro y mesoporosos (ver Figura 4) [47].

Al igual que ocurre con los materiales porosos de sílice, se puede mejorar el rendimiento de los materiales de carbono en ciertas aplicaciones a través de la incorporación de heteroátomos o grupos funcionales específicos. Es importante destacar la gran variedad de métodos existentes para modificar la química superficial de los materiales de carbono, así como su simplicidad. Entre los procesos de funcionalización post-síntesis, se encuentra la incorporación de funcionalidades oxigenadas a través de la oxidación, bien sea con agentes oxidantes líquidos (HNO_3 , H_2O_2 , H_2SO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$) o gaseosos (O_2 , O_3 , NO , N_2O). Estos procesos de oxidación han sido comúnmente aplicados a carbones activos microporosos y tan solo unos pocos trabajos se han centrado en materiales de carbono mesoporoso. Un ejemplo de dicha funcionalización es el estudio llevado a cabo por Vinu y col. [48] sobre un material mesoporoso de carbono CMK-3. Estos autores demostraron que la manipulación de biomoléculas (*i.e.* lisozima) se ve favorecida por la presencia de grupos oxigenados de tipo ácido generados durante la oxidación.

La incorporación de grupos funcionales de tipo sulfónico en los materiales porosos de carbono constituye un área de creciente interés en la actualidad puesto que abre nuevas oportunidades en el diseño de catalizadores tipo "sólidos ácidos". Puesto que la mayoría de los productos químicos a escala industrial se fabrican mediante procesos catalíticos, el desarrollo de catalizadores activos, selectivos, reutilizables, no contaminantes y económicos es vital para mantener una química sostenible. En este sentido, los catalizadores de carácter ácido resultan idóneos para procesos de síntesis de fármacos, alcoholes, éteres, ésteres, precursores de polímeros y resinas, y más recientemente, para la producción de biodiésel [49]. Debido a las limitadas fuentes de energía fósiles tradicionales y las actuales restricciones medioambientales sobre las emisiones de gases de efecto invernadero, el biodiésel se presenta como un combustible alternativo biodegradable que no daña el medioambiente y que utiliza como materias primas sustancias

renovables. La producción de biodiésel se realiza a través de la transesterificación de triglicéridos (catálisis básica), o bien mediante la esterificación de ácidos grasos (catálisis ácida) con un alcohol (v.g. metanol, etanol). La introducción de grupos ácidos de tipo sulfónico en los materiales de carbono porosos genera centros ácidos muy activos en la esterificación de ácidos grasos [50, 51]. La incorporación de dichas funcionalidades puede llevarse a cabo a través de la sulfonación de los materiales de carbono con ácido sulfúrico concentrado o fumante, o mediante la reducción de una sal de diazonio con ácido fosfórico [26].

Del mismo modo, la inserción de nanopartículas inorgánicas puede resultar clave para el empleo de los materiales porosos de carbono, debido a las propiedades avanzadas que pueden conferir estas nanopartículas al *composite* final (v.g. catalíticas, electroquímicas, magnéticas). Así, se ha demostrado que un nanocatalizador formado por espinela de hierro y cobalto presenta una mayor actividad catalítica en el proceso Fenton heterogéneo cuando se halla confinado en el interior de una cápsula de carbono mesoporoso [52]. Esto se debe a que la encapsulación dentro de las cápsulas protege a las nanopartículas de su agregación y, por consiguiente, de la reducción en su actividad catalítica.

Por otro lado, la inserción de nanopartículas magnéticas en los materiales de carbono mesoporoso facilita la separación del material tras haber sido aplicado, por ejemplo, en la eliminación de contaminantes en medio acuoso o como sistemas de liberación-recuperación de fármacos. Así, Sevilla y col. [29] publicaron un método de síntesis de *composites* de carbono mesoporoso con nanopartículas de óxido de hierro insertadas en su porosidad y demostraron su capacidad para inmovilizar una gran cantidad de biomoléculas. La metodología convencional para introducir nanopartículas inorgánicas en la porosidad de un material de carbono poroso consiste en la impregnación del mismo con un precursor inorgánico, bien sea por impregnación hasta humedad incipiente o bien por inmersión en una disolución de precursor, seguido de una etapa de tratamiento térmico a baja temperatura con la ayuda de un agente reductor.

Una vía eficaz de incorporación de diversos tipos de grupos funcionales en los materiales de carbono consiste en el empleo como precursor de carbono de un compuesto orgánico rico en un heteroátomo específico (*v.g.* furano - O, acetonitrilo - N o tiofeno - S), evitándose así la necesidad de una etapa posterior de funcionalización. La incorporación de funcionalidades nitrogenadas en los materiales porosos de carbono está generando un gran interés en la comunidad científica debido a que mejora sus propiedades eléctricas a través del aumento de su conductividad eléctrica y la disminución de la banda de energía prohibida o *bandgap*. Como consecuencia, estos materiales presentan una notable actividad catalítica en reacciones de transferencia de electrones como la reducción de NO_x [53], oxidación de SO_x [54] o electro-reducción de oxígeno [55]. Además, ciertas funcionalidades nitrogenadas (pirrónicas y piridínicas) dan lugar a fenómenos de *pseudocapacitancia*, que incrementan considerablemente la capacidad de almacenamiento de energía eléctrica en supercondensadores [56]. Adicionalmente, el dopado con nitrógeno mejora considerablemente la resistencia a la oxidación de los materiales de carbono y les confiere basicidad [57], propiedad relevante en aplicaciones de captura de CO₂ [58], y de eliminación de contaminantes y metales pesados [59]. Por otro lado, los materiales de carbono dopados con azufre se comportan como excelentes soportes catalíticos, debido a la interacción del azufre con partículas metálicas [60], y como adsorbentes de mercurio [61].

A pesar de su demostrada versatilidad, los materiales de carbono mesoporoso aún presentan ciertas limitaciones. Así, su síntesis a través de la técnica de nanomoldeo es un proceso costoso, pues implica el empleo de reactivos de alto coste (*i.e.* surfactantes, moldes de sílice, precursores de carbono), y complejo, pues para obtener una réplica de carbono fiel son necesarias varias etapas de impregnación con el precursor de carbono, más la disolución del molde de sílice. Adicionalmente, su funcionalización con ciertos tratamientos severos como por ejemplo la sulfonación, puede ocasionar la pérdida, o bien de la estructura porosa [62], o bien del ordenamiento poroso [63].

4. MATERIALES MESOPOROSOS SÍLICE-CARBONO

Recientemente, el diseño de nuevos nanomateriales compuestos que combinen las características complementarias proporcionadas por cada uno de los componentes individuales, ha abierto un área de investigación de creciente interés. En este sentido, los materiales mesoporosos sílice-carbono se plantean como alternativa al empleo de cada uno de sus componentes, con propiedades confeccionadas “a medida” para optimizar el rendimiento en aplicaciones específicas. Estos *composites* combinan las propiedades estructurales de la sílice mesoporosa, tales como una elevada área superficial, una porosidad constituida por mesoporos de tamaño uniforme y estructura porosa ordenada bien definidas, con las típicas de los materiales de carbono, como una elevada conductividad eléctrica, estabilidad química frente a ácidos y bases, y fácil modificación de la química superficial mediante funcionalización con multitud de heteroátomos o grupos orgánicos [9, 64]. Más aún, además de presentar características complementarias imposibles de ser proporcionadas por un único material puro, se ha demostrado que los materiales mesoporosos sílice-carbono poseen una mayor estabilidad térmica, mecánica y química en relación a cada uno de sus constituyentes puros [65-67], lo que implicaría sinergia entre sus componentes.

Existen dos procedimientos generales para incorporar una capa de carbono sobre la superficie interna de la sílice. El primero, y más común, consiste en el anclaje de un compuesto orgánico sobre la superficie de la sílice seguido de su carbonización. Así, Yokoi y col. [66] sintetizaron *composites* sílice-carbono mediante un método basado en la esterificación del alcohol furfúrico con los grupos superficiales silanol de una sílice SBA-15. Nishihara y col.[68] incorporaron una película de carbono sobre sílice SBA-15 mediante el anclaje y la carbonización de 2,3-dihidroxinaftaleno a los poros de la sílice. Para poder llevar a cabo ese anclaje del precursor de carbono, es necesaria una etapa previa de eliminación del surfactante orgánico contenido en la sílice. Normalmente, esta etapa de eliminación se realiza mediante tratamiento térmico consistente en calcinación en aire. Sin embargo, también

es posible la eliminación por métodos más suaves, como la extracción química con disolventes, que además permitiría, en un principio, la reutilización del surfactante. Mientras que la calcinación a elevadas temperaturas (~ 500 °C) fomenta la condensación de los grupos superficiales silanol (-Si-OH) de la sílice, cabe esperar que, bajo condiciones más favorables (temperaturas < 200 °C), se preserve una fracción importante de estos grupos en las paredes de la sílice. Así, en este trabajo se plantea, de manera paralela a la calcinación, la extracción con disolventes con el fin de preservar el mayor número de grupos superficiales silanol, que podrían favorecer la posterior distribución homogénea del carbono.

El segundo procedimiento emplea la técnica de Deposición Química en fase Vapor (CVD) para generar carbono sobre los materiales de sílice. Así, He y col. [69] y Zhang y col. [70] publicaron la modificación del tamaño de poro de la sílice SBA-15 a través de la inserción de una capa de carbono generada por CVD de acetileno. Sin embargo, esta metodología no asegura una incorporación homogénea del carbono a lo largo de toda la superficie interna de la sílice, pudiendo ocasionar el colapso de parte de la mesoporosidad original y, por ende, la pérdida de una fracción importante de sus propiedades texturales.

Como alternativa a las metodologías generales, en este trabajo se plantea una nueva vía de síntesis de materiales mesoporosos sílice-carbono más sencilla, que emplea, como única fuente de carbono, el surfactante utilizado como agente director de la estructura de la sílice. De este modo, además de eliminar las numerosas etapas de conversión presentes en los procedimientos convencionales, se prescindiría de la adición de sustancias externas. La conversión del surfactante a carbono se consigue mediante la acción del ácido sulfúrico. Recientemente, se han publicado varios trabajos relacionados con la síntesis de materiales nanomoldeados de carbono a partir del empleo de un molde orgánico como agente director de la estructura de la sílice y precursor de carbono [71-73]. Sin embargo, en la mayoría de los casos se emplea un precursor de carbono adicional además del surfactante, por lo

que no se trata de una conversión directa a carbono del surfactante. Así, Yu y col. [74] sintetizaron un material de carbono mesoporoso partiendo del *composite* de sílice MCM-48/surfactante y divinilbenceno como precursor de carbono adicional. Lu y col. [75] sintetizaron *composites* fenil/sílice/surfactante mediante co-ensamblado y carbonización de un derivado del benceno (1,4-bis(trietoxisilil)benceno) con el surfactante Pluronic P-123.

Por otro lado, el empleo de ácido sulfúrico para generar carbono a partir de compuestos orgánicos es un procedimiento comúnmente aplicado en la síntesis de materiales nanomoldeados de carbono, que comprende la conversión de una amplia variedad de sustancias (*v.g.* sacarosa, glicerol, surfactantes) [39, 76]. Sin embargo, en ninguno de estos casos se ha investigado el mecanismo de transformación de las moléculas orgánicas a carbono.

Las metodologías desarrolladas para la creación de carbono sobre materiales de sílice mesoporosa se han dirigido hacia la conservación de las propiedades estructurales de la sílice. En este sentido, cabe esperar que los *composites* resultantes posean una elevada área superficial, un gran volumen de poros y una porosidad constituida por mesoporos de tamaño uniforme. Si además se explotaran las características inherentes a los materiales de carbono, tales como una fácil capacidad de funcionalización, podrían obtenerse materiales mesoporosos compuestos constituidos por una gran variedad de heteroátomos o grupos orgánicos anclados a su capa de carbono. Sin embargo, muy pocos autores han explorado esta vía de modulación de las propiedades químicas de los *composites*. Como se ha comentado, la oxidación es un proceso típicamente aplicado a carbones activos microporosos y hasta el momento, no existe referente alguno acerca de *composites* mesoporosos sílice-carbono cuya capa de carbono esté funcionalizada con grupos oxigenados.

Los tratamientos de sulfonación de la capa de carbono en los *composites* han sido examinados tan solo por unos pocos autores. Así

Nikajima y col. [77] y Fang y col. [78] prepararon materiales sílice-carbono sulfonados a partir de la impregnación, polimerización y carbonización de una mezcla de glucosa y ácido sulfúrico en la porosidad de una sílice SBA-15. Sin embargo, en ambos casos, cuando el contenido en carbono fue superior al 20 %, los mesoporosos resultaron obstruidos, conduciendo a un material microporoso con una menor actividad catalítica. De manera similar, Liu y col. [79] elaboraron este tipo de materiales compuestos funcionalizados a partir de sacarosa en la porosidad de una sílice MCM-48 y demostraron su potencial catalítico en la esterificación del ácido caprílico, láurico y hexadecanoico con etanol.

La funcionalización directa con heteroátomos específicos de los *composites* sigue procedimientos análogos a los desarrollados con los materiales de carbono nanomoldeados. Así, la elección del precursor de carbono es clave para la obtención de una capa de carbono dopada con un cierto heteroátomo. El material final obtenido podría incrementar significativamente el potencial de sus aplicaciones del mismo modo que ocurre con los materiales de carbono.

La capacidad adicional de generar estos materiales compuestos con morfologías determinadas, adaptadas a las exigencias de su posterior aplicación, puede suponer un incremento considerable en la eficiencia del proceso. Así, por ejemplo, mientras que materiales con apariencia de película/capa o membrana son adecuados para aplicaciones ópticas, de separación o sensores, aquellos de estructura monolítica pueden ser aptos como electrodos o en sistemas que requieran una fácil manejabilidad y menor caída de presión que los materiales tradicionales particulados [80].

El diseño de nanomateriales de morfologías singulares ha despertado un gran interés. Así, materiales tipo cápsula consistentes en un caparazón poroso y una cavidad interna hueca, resultan muy interesantes como nano-reactores en procesos catalíticos, o nano-contenedores en procesos de adsorción, inmovilización y liberación de fármacos y otras moléculas de interés, debido a su capacidad para almacenar sustancias en su interior [81].

En particular, las cápsulas de carbono mesoporoso de morfología esférica combinan una elevada permeabilidad a través de la corteza porosa, elevada área superficial, y una corta distancia difusional, con una gran resistencia al ataque químico y una buena conductividad eléctrica. La eficacia de su aplicación se incrementa a través de su cavidad interna, que es capaz de albergar una gran cantidad de sustancias gracias al transporte del exterior al interior de la partícula a través de la pared porosa [82].

La posibilidad de incorporar nanopartículas con funcionalidades específicas (*i.e.* magnéticas, catalíticas, electroquímicas, etc.), bien en la porosidad de la corteza o bien en el macroporo, extiende el campo de aplicación de estos materiales [83]. Así, Fuertes y col. [84] publicaron la encapsulación de nanopartículas inorgánicas ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, CoFe_2O_4 , LiCoPO_4 , NiO y Cr_2O_3) en el interior de cápsulas de carbono mesoporoso, y demostraron la importancia de esta arquitectura, que previene la agregación de las partículas, debido a la acción de barrera que ejerce la corteza de carbono. Poco tiempo más tarde, los mismos autores hallaron la vía de incorporar nanopartículas inorgánicas similares ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, CoFe_2O_4 , NiFeO_4 y MnFeO_4) únicamente sobre la porosidad de la corteza de carbono [85]. Además demostraron el potencial de los materiales finales en la inmovilización de lisozima, bien en la porosidad de la corteza de las cápsulas, o bien en su cavidad interna.

Los *nanocomposites* constituidos por partículas porosas huecas con una o más partículas sólidas en su interior, de diámetro inferior al tamaño de la cavidad interna, se denominan materiales tipo nano-sonajero (*nanorattle*) o núcleo@corteza (*core@shell*). Existen multitud de combinaciones de composición química entre el núcleo y la corteza; sin embargo, en la mayoría de los casos, la corteza suele estar constituida por materiales porosos de sílice [86], carbono [84] o polímero [87], que favorecen la difusión de sustancias entre el exterior y el interior de la partícula. Por otro lado, el núcleo suele ser de naturaleza diferente a la corteza y entre las composiciones más frecuentes se encuentran nanopartículas inorgánicas [84, 88].

Existen varias vías de obtención de materiales de morfología singular de tipo nano-sonajero, como el efecto Kinkerdall [89] para la síntesis de estructuras tipo platino@óxido de cobalto, basado en la diferencia entre las velocidades de difusión de los átomos, o la reacción de sustitución galvánica [90]. Sin embargo, la mayoría de ellas requieren procesos complejos. Por ello, el desarrollo de una metodología de síntesis alternativa más sencilla para obtener nano-sonajeros resulta de gran interés. En particular, el desarrollo de nano-sonajeros sílice@carbono, constituidos por nanopartículas de sílice sólida no porosa de tamaño modulable, confinadas en el interior de cápsulas de carbono mesoporoso, podría ser de gran utilidad debido a sus propiedades. Si bien este tipo de *composites* no ha sido sintetizado hasta el momento, las características aportadas por cada uno de sus componentes (*i.e.* porosidad y resistencia al ataque químico del carbono y posibilidad de incorporar nuevas funcionalidades en la sílice), podría facilitar su empleo en aplicaciones específicas como adsorbentes, catalizadores o sensores.

Teniendo en cuenta las consideraciones anteriores, en la presente memoria se examinarán diferentes estrategias de síntesis de materiales mesoporosos compuestos sílice-carbono. Aprovechando las características aportadas por cada uno de sus constituyentes, se propondrán diversas vías de síntesis y funcionalización que permitan el control tanto de sus propiedades estructurales (*i.e.* texturales y morfológicas), como de sus características químicas. El potencial de estos materiales y de sus derivados de carbono será analizado en aplicaciones tales como: inmovilización de biomoléculas, eliminación de contaminantes y catálisis ácida heterogénea.

A continuación, se muestra un esquema ilustrativo de la organización seguida en la redacción de este trabajo.

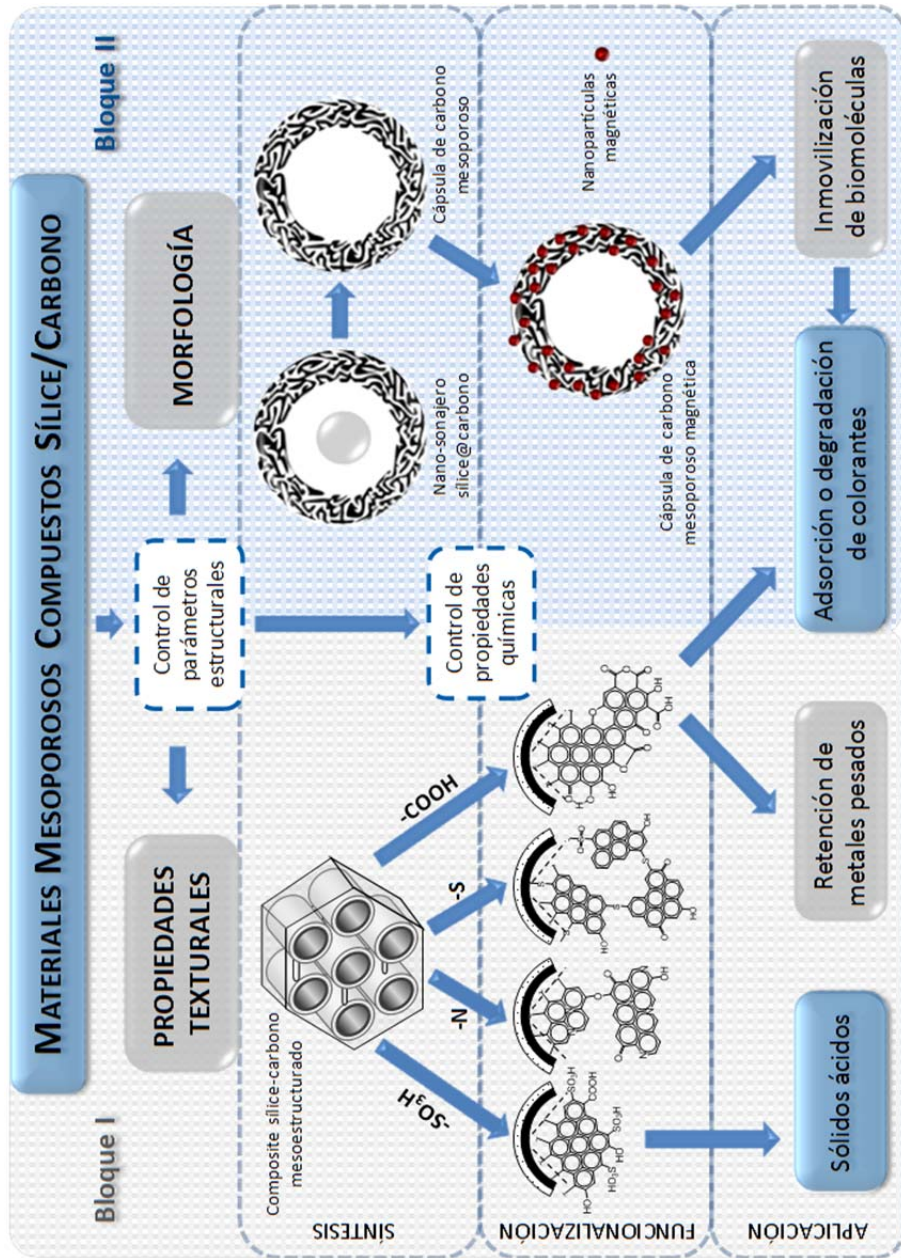


Figura 5. Representación esquemática del trabajo realizado.

Objetivos

Objetivos

Conforme a lo expuesto anteriormente, la presente memoria tiene como **objetivo general** *la síntesis, funcionalización y aplicación de materiales mesoporosos compuestos sílice-carbono y su empleo como plataforma para la fabricación de materiales porosos con propiedades avanzadas*. Para cumplir este objetivo general se han planteado los **objetivos específicos** que se detallan a continuación:

- a) Sintetizar materiales sílice-carbono mesoestructurados con propiedades texturales controladas mediante la incorporación de una capa de carbono en los mesoporos de la sílice.
- b) Investigar el mecanismo de formación de carbono en los *composites* a partir del propio surfactante usado en la síntesis de la sílice, mediante el empleo de ácido sulfúrico.
- c) Preparar materiales con propiedades avanzadas mediante la funcionalización post-síntesis de la capa de carbono de los *composites* con diferentes grupos funcionales.
- d) Sintetizar *composites* sílice-carbono dopados con funcionalidades nitrogenadas y de azufre mediante el empleo, como fuente de carbono, de precursores poliméricos ricos en estos heteroátomos.
- e) Elaborar materiales mesoporosos sílice-carbono con morfología esférica de tipo nano-sonajero.
- f) Preparar materiales de carbono mesoporoso con morfología singular de tipo cápsula.
- g) Analizar el potencial de los diferentes materiales sintetizados en las siguientes aplicaciones: inmovilización de biomoléculas, adsorción o degradación de colorantes, retención de metales pesados y catálisis ácida heterogénea.

Experimental

Experimental

1. SÍNTESIS DE MATERIALES

1.1. Materiales Híbridos Sílice-Agente Porógeno

1.1.1. Sílice mesoestructurada MCM-41

La síntesis de este tipo de material mesoporoso se realizó empleando un surfactante catiónico, bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB), como agente director de la estructura, según el método descrito por Grün y col. [91]. Inicialmente, el surfactante se disolvió en una disolución formada por NH₄OH (25 %) y agua. Posteriormente el precursor de sílice, tetraetilortosilicato (TEOS), se añadió a la disolución lentamente y bajo agitación, manteniendo ésta durante 1 h. A continuación, la mezcla de síntesis se trasladó a una autoclave de Teflón y se mantuvo 7 días a 105 °C. Pasado ese tiempo, el producto sólido obtenido se separó por centrifugación, se lavó con agua destilada y se secó en estufa a 100 °C.

La composición molar de la mezcla de síntesis empleada fue:

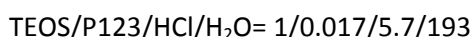
$$\text{TEOS/CTAB/NH}_3/\text{H}_2\text{O} = 1/0.152/2.8/141.2$$

1.1.2. Sílice mesoestructurada SBA-15

Este tipo de sílice se sintetizó en medio ácido con el surfactante copolimérico de tres bloques no iónico Pluronic P-123, según el procedimiento publicado por Zhao y col [92]. El surfactante se disolvió en una disolución formada por HCl 2 M y agua. A continuación, el TEOS se dispersó sobre la mezcla con agitación magnética. Posteriormente, se transfirió la mezcla a un recipiente de Teflón y se mantuvo a 35 °C durante 20 h con agitación de

vaivén y 24 h a 135 °C en la estufa. Pasado ese tiempo, se separó por centrifugación, se lavó con agua y etanol, y se secó a 100 °C.

La composición molar de la mezcla de síntesis empleada fue:

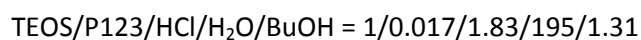


1.1.3. Sílice mesoestructurada KIT-6

La síntesis de este tipo de sílice mesoporosa es similar a la de SBA-15 salvo por la adición de n-butanol. El n-butanol es un co-disolvente que actúa como agente de hinchamiento (*swelling agent*), incrementando el volumen hidrofóbico de las micelas copoliméricas, lo que conlleva, primero la formación de agregados micelares con disminución de la curvatura (mesofase laminar) y posteriormente, la deformación de la mesofase durante la condensación de la sílice, provocando la transformación de la mesoestructura a cúbica *Ia3d* [93].

El híbrido sílice/surfactante se preparó según el procedimiento descrito por Kleitz y col. [12], empleando como agente director de la estructura el copolímero tribloque Pluronic P-123 disuelto en una disolución formada por HCl 2 M y agua. Una vez disuelto el surfactante, se adicionó n-butanol y la mezcla se mantuvo una hora bajo agitación a 35 °C. A continuación, se añadió el TEOS y el conjunto se mantuvo 24 h a 35 °C bajo agitación y otras 24 h a 130 °C en condiciones estáticas. El sólido se separó por centrifugación, se lavó con agua destilada y etanol, y se secó a 100 °C.

La composición molar de la mezcla de síntesis empleada fue:



1.1.4. Sílice mesocelular

Siguiendo el método publicado por Stucky y col. [13], el agente director de la estructura P-123 se disolvió en una disolución acuosa de HCl 2 M. Tras ello, se añadieron las cantidades adecuadas de NH₄F y TMB

(1,3,5-trimetilbenceno) y la mezcla resultante se agitó durante 45 minutos a 40 °C. Posteriormente, se adicionó el precursor síliceo, TEOS, y la mezcla resultante se sometió a agitación 20 h a 40 °C y a reposo 24 h a 100 °C. Finalmente el producto sólido se centrifugó, se lavó con agua y etanol, y se secó a 100 °C.

La composición molar de la mezcla de síntesis empleada fue:

$$\text{TEOS/P123/HCl/H}_2\text{O/NH}_4\text{F/TMB} = 1/0.02/5.71/171.95/0.03/0.81$$

El TMB actúa como agente de hinchamiento (*swelling agent*), disolviéndose en la parte interna de las micelas y, consecuentemente, incrementando el diámetro de los poros del sólido final, manteniendo una distribución de tamaños estrecha. Como en el caso del n-butanol en la sílice KIT-6, el TMB incrementa el volumen hidrofóbico micelar, causando la transformación de la mesoestructura 2D hexagonal del SBA-15 a la fase característica de la sílice mesocelular, que se compone de celdas esféricas de tamaño uniforme (hasta 35 nm) interconectadas por ventanas para crear un entramado poroso tridimensional. Por otro lado, el NH₄F mejora el ordenamiento estructural al convertir la condensación de la sílice en un proceso reversible, favoreciéndose su redisolución y posterior condensación en regiones más favorables termodinámicamente, lo que conlleva celdas más homogéneas y con menos defectos [94].

1.1.5. Nanoesferas organosilíceas de núcleo sólido y pared mesoporosa

Las partículas de sílice de tamaño sub-micrométrico constituidas por un núcleo sólido o no poroso rodeado por una pared o corteza de sílice mesoporosa (cuyas siglas, SCMS, derivan de *Solid Core/Mesoporous Shell*), se sintetizaron siguiendo el procedimiento descrito por Unger y col. [95]. Para ello, en una primera etapa se sintetizaron esferas de sílice no porosas monodispersas mediante el método publicado por Stöber y col. [96]. Este método se basa en la hidrólisis y condensación de un precursor de sílice, en

este caso TEOS, en un medio líquido constituido por etanol, agua y disolución acuosa de amoníaco (32 %). Mientras que el alcohol actúa como co-disolvente para homogeneizar la disolución, la disolución de NH_4OH ejerce de catalizador morfológico mediante el control del pH, favoreciendo la formación de partículas de sílice individuales frente a hidrogeles de sílice. Para obtener esferas Stöber, el TEOS se adicionó lentamente sobre la disolución acuosa a 30 °C bajo agitación y se mantuvo así 1 h.

La composición molar de la mezcla de síntesis empleada fue:

$$\text{TEOS}/\text{NH}_4\text{OH}/\text{EtOH}/\text{H}_2\text{O} = 1/6.5/48.9/21.6$$

En la segunda etapa de la síntesis, las esferas Stöber se recubrieron con una pared de sílice mesoporosa a través del empleo de octadeciltrimetoxisilano (C_{18}TMS) como agente porógeno o director de la estructura. Sobre la mezcla de síntesis se adicionó, bajo agitación, una disolución formada por el precursor de sílice TEOS y el C_{18}TMS . Tras mantener la mezcla 1 h en reposo a 30 °C, el producto se centrifugó, se lavó con agua destilada y etanol, y se secó en estufa a 80 °C.

La composición molar de la mezcla de síntesis de la segunda etapa fue:

$$\text{TEOS}/\text{C}_{18}\text{TMS} = 4.7$$

A modo de resumen, en la siguiente tabla se recogen los aspectos más importantes involucrados en la síntesis de los materiales mesoporosos de sílice preparados. Como se puede observar, el tipo de agente porógeno empleado, la incorporación de aditivos y el pH del medio condicionan fuertemente las características estructurales de los productos finales, obteniéndose o bien materiales con una mesoestructura definida o bien sílice de una determinada morfología.

Tabla 2. Condiciones de síntesis y mesoestructura de los materiales de sílice elaborados en este trabajo.

Sílice	SDA*	Condiciones	Aditivos	Mesoestructura grupo espacial	Referencia
MCM-41	Catiónico CTAB	Básico	-	Hexagonal 2D $p6mm$	[91]
SBA-15	No iónico Pluronic P-123	Ácido	-	Hexagonal 2D $p6mm$	[92]
KIT-6	No iónico Pluronic P-123	Débilmente ácido	n-butanol (agente de hinchamiento)	Cúbica 3D $la3d$	[12]
MCF	No iónico Pluronic P-123	Ácido	TMB (agente de hinchamiento); NH_4F (mayor ordenamiento estructural)	celdas esféricas de tamaño uniforme interconectadas Sistema poroso 3D	[13]
SCMS	$C_{18}TMS$	Básico	-	Mesoporosidad desordenada, macroestructura esférica.	[95, 96]

*SDA: Agente director de la estructura (*structure-directing agent*)

1.2. Materiales de sílice: eliminación del surfactante

Con el fin de generar porosidad en los materiales híbridos sílice-surfactante, el agente director de la estructura implicado en la síntesis debe ser eliminado. En este trabajo se han empleado dos vías de eliminación de este compuesto orgánico:

- i) Calcínación. Es la metodología más común y consiste en someter la muestra a un tratamiento térmico en aire, típicamente a 600 °C, de manera que el compuesto orgánico es eliminado sin dejar residuo carbonoso y, por tanto, generando porosidad.
- ii) Extracción con disolvente. Es un método suave de eliminación del surfactante que permite preservar una gran parte de los grupos

superficiales de tipo silanol. El procedimiento consiste en el tratamiento de la muestra híbrida sílice-surfactante con una mezcla formada por 4 mL de HCl 37 % y 200 mL de etanol por cada gramo de muestra. El proceso, que tiene lugar a reflujo, se realiza dos veces y, tras cada extracción, el sólido se recoge por filtración, se lava con agua y etanol, y se seca a 80 °C [97].

1.3. Materiales mesoporosos sílice-carbono

1.3.1. Formación de carbono partir del propio surfactante o agente porógeno

La síntesis de los *composites* mesoporosos sílice-carbono se realizó a partir de los híbridos sílice-surfactante con la ayuda de ácido sulfúrico. Para aquellos agentes directores de la estructura carentes de grupos oxigenados, como es el caso del surfactante catiónico CTAB y el agente porógeno C₁₈TMS, se necesitó una etapa previa de oxidación con H₂O₂ (30 %) para crear funcionalidades oxigenadas que favorecerán la acción del ácido sulfúrico. Posteriormente, por cada gramo de material híbrido sílice-surfactante se adicionó una disolución formada por 10 g de agua y 2 mmol de H₂SO₄ (98 %) bajo agitación. En el caso de las esferas organosilíceas oxidadas, la cantidad de ácido sulfúrico necesaria fue mayor (18 mmol H₂SO₄ y 10 g de agua) con el fin de conseguir la relación molar H₂SO₄/C₁₈TMS ~ 12. Posteriormente, las mezclas preparadas se calentaron en aire a 100 °C durante 5 h y a 160 °C entre 12 y 15 h. El sólido resultante se trató térmicamente en atmósfera de nitrógeno a 800 °C durante 1 h. Los materiales obtenidos se denotaron como X/C, siendo X = MCM-41, SBA-15 o KIT-6; y como S-C en el caso del *composite* microesferas organosilíceas-carbono.

1.3.2. Formación de carbono partir de un precursor de carbono externo

La síntesis de materiales sílice-carbono a partir de un precursor de carbono externo se realizó siguiendo la técnica de nanomoldeo, anteriormente descrita, a excepción de la última etapa de eliminación del molde. Los precursores seleccionados fueron los siguientes:

- i) Alcohol furfurílico (AF). Los *composites* mesoporosos sílice-carbono con morfología esférica y AF como fuente de carbono, se sintetizaron según el procedimiento de impregnación convencional descrito inicialmente por Hyeon y col. [98], y adaptado por Fuertes y col. [44]. En una primera etapa, las microesferas SCMS calcinadas y secadas en la estufa a 120 °C, se impregnaron con una disolución de ácido *p*-toluensulfónico (PTSA, de “*p*-toluensulfonic acid”) 0.5 M en etanol durante 1 h, con agitación magnética. A continuación, el sólido se filtró, se lavó con una pequeña cantidad de etanol y se secó a 80 °C. Posteriormente, se impregnó la muestra con un volumen de AF igual al volumen de poros estructurales de la sílice, se curó en aire a 80 °C durante 12 h para polimerizar el AF y transformarlo en alcohol polifurfurílico y finalmente, se carbonizó en atmósfera de N₂ a 800 °C durante 1 h.
- ii) 2,3-Dihidroxinaftaleno (DN). En una síntesis típica, utilizando sílice mesoporosa de la que se ha eliminado el surfactante mediante extracción con disolvente, se dispersaron 1.5 g de muestra en una disolución formada por 3 g de DN y 75 mL de acetona. La mezcla se mantuvo bajo agitación varias horas en recipiente cerrado y, posteriormente, se evaporó la acetona a temperatura ambiente durante la noche. Tras secar la muestra a 80 °C durante 15 h, el sólido se pre-trató a 300 °C durante 1 h en atmósfera de N₂. En esta etapa, se producen reacciones de condensación entre los grupos silanol superficiales de la sílice y las funcionalidades hidroxilo del precursor de carbono. Una vez eliminado el DN sin reaccionar mediante lavados con

acetona, el material híbrido DN/sílice se carbonizó a vacío durante 2 h, a diferentes temperaturas en función de su posterior aplicación, a 800 °C o bien en el rango de 450 - 550 °C.

1.4. Materiales Derivados de los *Composites*

Sílice-Carbono

1.4.1. *Composites* sílice-carbono con morfología singular de tipo nano-sonajero

Los *composites* de morfología esférica constituidos por un núcleo síliceo sólido recubierto por una capa de sílice mesoporosa en cuya porosidad se ha infiltrado carbono, fueron sometidos a la eliminación selectiva de la sílice con la ayuda de una disolución de hidróxido sódico 1.5 M a temperatura ambiente. Variando los tiempos de exposición al agente disolvente entre 2 y 44 h, se obtuvieron *composites* sílice@carbono de tipo nano-sonajero, consistentes en una nanopartícula esférica de sílice no porosa, de tamaño modulable, confinada en el interior de una cápsula de carbono mesoporoso. Los materiales finales obtenidos se denotaron como *S@C-X*, siendo $X = 1, 2, 3, 4, 5, \text{ o } 6$ en función del tiempo de disolución de la sílice.

1.4.2. Materiales de carbono mesoporoso

El molde de sílice fue eliminado de los *composites* sintetizados mediante tratamiento con ácido fluorhídrico (40 %). De este modo, se generaron materiales mesoporosos de carbono nanomoldeado a partir de los *composites* mesoestructurados, mientras que la eliminación total de la sílice en los *composites* de morfología esférica dio lugar a cápsulas de carbono mesoporoso esféricas.

2. FUNCIONALIZACIÓN

2.1. Incorporación de grupos oxigenados

La introducción de funcionalidades oxigenadas en la capa carbonosa de los *composites* mesoestructurados preparados con DN, se realizó mediante oxidación por vía húmeda, empleando persulfato amónico ($(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, o APS de “ammonium persulfate”) como agente oxidante, según el procedimiento descrito por Moreno y col. [99] y detallado a continuación. 1 gramo de muestra se mantuvo bajo agitación en 10 mL de una disolución saturada de persulfato amónico en ácido sulfúrico (6 g de $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ en 10.6 g de H_2SO_4 1 M) a temperatura ambiente durante 60 h. El sólido obtenido se separó por filtración y se lavó con abundante agua destilada (en Soxhlet) hasta eliminar la presencia de sulfatos (SO_4^{2-}) en las aguas de lavado. Los materiales oxidados obtenidos se denominaron *CXD-ox*, siendo $X = S$ o K en función del tipo de sílice mesoporosa empleada (SBA-15 o KIT-6).

2.2. Incorporación de grupos sulfónicos

La sulfonación de las muestras sílice-carbono obtenidas mediante carbonización de DN, se realizó mezclando 1 g de sólido con 25 mL de ácido sulfúrico concentrado (98 %) en un matraz de fondo redondo. La mezcla se calentó bajo reflujo a 150 °C durante 15 h en atmósfera de N_2 . El sólido se lavó con agua destilada mediante extracción en Soxhlet hasta que el agua de lavado estuvo libre de sulfatos.

2.3. Incorporación de funcionalidades nitrogenadas

Con el fin de introducir funcionalidades nitrogenadas en los *composites*, se utilizó como precursor de carbono un polímero rico en nitrógeno, polipirrol. La síntesis de la capa de carbono con este precursor se realizó de acuerdo con las especificaciones ya publicadas por Fuertes y

col. [100]. Inicialmente, la sílice calcinada a 500 °C (SBA-15 y KIT-6) se mantuvo en contacto con vapores de pirrol a 40 °C durante 20 h. El sólido resultante, con un 30 % de pirrol, se introdujo en una disolución acuosa de cloruro de hierro (FeCl_3) 0.5 M durante 2 h a temperatura ambiente. El FeCl_3 cataliza la polimerización oxidativa del pirrol generando polipirrol. El sólido es separado por filtración, lavado con agua y acetona, y secado a 60 °C en una estufa de vacío. La posterior carbonización a vacío del polímero a la temperatura deseada (500 y 800 °C) generó el *composite* sílice-carbono final dopado con grupos funcionales nitrogenados.

2.4. Incorporación de funcionalidades de azufre

En este caso, se utilizó como precursor de carbono una sustancia rica en azufre, *i.e.* 2-tiofenometanol. Para ello, la sílice calcinada (SBA-15 y KIT-6) fue inicialmente sometida a un tratamiento oxidativo con ácido *p*-toluensulfónico (PTSA) con el fin de incrementar su acidez superficial. En una síntesis típica, una muestra de sílice se impregnó con una disolución de PTSA 0.5 M en etanol durante 1 h. A continuación, la muestra se filtró, se lavó con un pequeño volumen de etanol y se secó a 80 °C. La porosidad de la sílice fue, posteriormente, impregnada hasta humedad incipiente con una disolución de 2-tiofenometanol en acetona (~ 0.9 g de 2-tiofenometanol por gramo de sílice). La muestra impregnada se calentó a 100 °C durante 16 h para polimerizar el monómero y, finalmente, el sólido obtenido se carbonizó a vacío durante 1 h a la temperatura deseada (*i.e.* 500 y 800 °C).

2.5. Incorporación de funcionalidades magnéticas

Las cápsulas de carbono preparadas por carbonización del propio agente porógeno y posterior eliminación del molde de sílice se funcionalizaron con nanopartículas de óxido de hierro magnéticas mediante impregnación con una disolución formada por nitrato de hierro ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$) en etanol (~ 0.2 g $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ /g etanol). La disolución fue añadida gota a gota sobre las cápsulas

hasta humedad incipiente y la muestra impregnada se secó en la estufa de vacío a 50 °C. El proceso de impregnación se repitió hasta conseguir la cantidad deseada de precursor inorgánico (~ 31 % de fase inorgánica en el *composite*). Posteriormente, para convertir la fase orgánica en óxido de hierro magnético, la muestra se expuso a vapores de ácido propiónico en un recipiente cerrado a 80 °C durante 15 h. Finalmente, el sólido se trató térmicamente en atmósfera de N₂ a 260 °C durante 2 h.

3. CARACTERIZACIÓN

A continuación se detallan las diferentes técnicas de caracterización, así como los equipos y condiciones de análisis empleados para el estudio de las **propiedades estructurales** y **físico-químicas** de los materiales sintetizados en este trabajo.

3.1. Caracterización Estructural

Dentro de este apartado se engloban las técnicas de análisis que permiten evaluar las **propiedades texturales**, es decir, el área superficial BET, el volumen de poro, tamaño de poro, distribución de tamaños de poro; así como el ordenamiento de la porosidad en la mesoestructura y la **morfología** o macroestructura de los materiales sintetizados.

3.1.1. Adsorción física de nitrógeno

Esta técnica permite llevar a cabo la caracterización de la estructura porosa de los materiales. Las isothermas de adsorción-desorción física de N₂ a -196 °C se obtuvieron en el equipo de adsorción volumétrica ASAP 2020 (Micromeritics). El área superficial BET (Brunauer-Emmet-Teller), S_{BET} , se dedujo del análisis de la isoterma en el intervalo de presión relativa de 0.04 a 0.20. El volumen total de poros, V_p , se calculó a partir de la cantidad de N₂ adsorbida a

una presión relativa de 0.99. El volumen de mesoporos estructurales (V_m) y el área superficial externa (S_{ext}) se estimaron usando el método α_s . Los datos de adsorción de referencia usados para el análisis α_s de las muestras de sílice y carbono corresponden a una muestra de sílice macroporosa [101] y a una muestra de negro de carbono [102], respectivamente. La distribución de tamaños de poro (PSD) se obtuvo aplicando el método de Kruk-Jaroniec-Sayari (KJS) [103] al tramo de adsorción. Se considera como tamaño de poro (δ_{KJS}) el máximo de la distribución de tamaños de poro. La dispersión de la distribución se estimó mediante el parámetro FWHM (*Full Width at Half Maximum*).

3.1.2. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La microscopía electrónica de barrido facilita información acerca de la morfología y la superficie externa de los materiales sintetizados. Las imágenes de SEM fueron tomadas con un microscopio Zeiss DSM 942.

3.1.3. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

La microscopía electrónica de transmisión permite determinar la morfología (i.e. forma y/o presencia de aglomeraciones) y tamaño de partícula, junto con la distribución y ordenamiento de los poros de materiales nanoestructurados y nanopartículas. Las micrografías se obtuvieron en un microscopio electrónico de transmisión JEOL 2000 EX-II, operando a 160 kV y con un poder de resolución de hasta 3.4 Å.

3.1.4. Difracción de rayos X (XRD)

Generalmente, esta técnica se emplea para sólidos cristalinos, permitiendo determinar el tipo de fase cristalina, el tamaño de los cristales y la distribución de los átomos en la red. En el caso de materiales amorfos, tales como los materiales mesoestructurados de este trabajo, la disposición regular de los poros causa también la difracción de los rayos X, obteniéndose reflexiones características de cada estructura tipo en la zona de bajos ángulos del espectro de difracción. De este modo, la difracción de rayos X permite

también determinar el ordenamiento de la mesoestructura.

El ángulo al que aparece el pico de difracción se puede relacionar con el espaciado o distancia entre los centros de los poros mediante la Ley de Bragg:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \operatorname{sen}\theta \quad (E1)$$

Donde d_{hkl} representa el espaciado entre dos planos, n es un número entero y λ la longitud de onda de operación usando radiación $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 0.15406 \text{ nm}$).

A partir de la distancia interplanar se puede calcular el parámetro de red o celda (a_0) característico de un determinado ordenamiento de la mesoestructura. Así, para un material mesoporoso con ordenamiento bidimensional hexagonal y simetría $p6mm$, representado por las sílices SBA-15 y MCM-41 (ver Figura 6), se puede calcular la distancia interplanar en la dirección cristalográfica (100), d_{100} , y, a partir de ella, el valor del parámetro de celda, a_0 . a_0 representa la distancia entre los centros de dos poros contiguos y, para este caso, se puede calcular a partir de la siguiente ecuación:

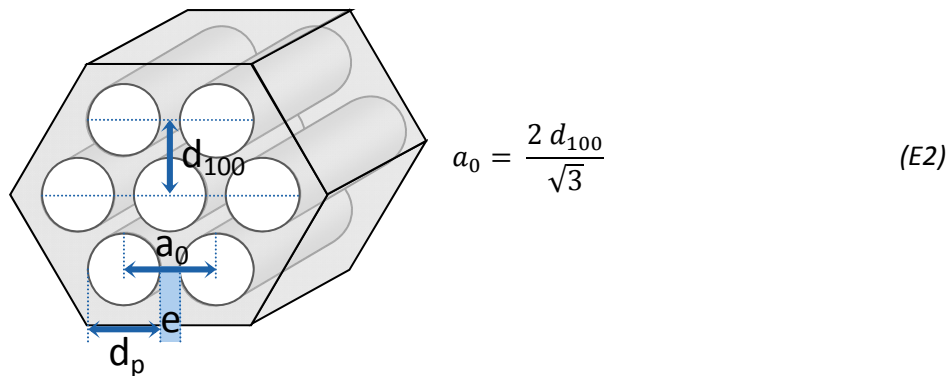


Figura 6. Representación de la estructura hexagonal con simetría $p6mm$ de un material mesoestructurado de sílice SBA-15 y ecuación para el cálculo de a_0 (Ecuación 2).

Adicionalmente, a partir de la diferencia entre a_0 y el tamaño de poro (d_p , diámetro de poro) obtenido por análisis de adsorción de nitrógeno, se puede calcular el espesor de la pared de sílice (e).

En el caso de la estructura tridimensional giroidal de la sílice mesoporosa KIT-6, constituida por una red de canales interconectados con simetría cúbica bicontinua y grupo espacial $Ia-3d$, el parámetro de celda, a_0 , se calcula a partir de la posición de la reflexión (211) según la siguiente ecuación:

$$a_0 = d_{211} \sqrt{6} \quad (E3)$$

El tamaño de cristal de las nanopartículas inorgánicas (*i.e.* óxido de hierro) se obtuvo aplicando la ecuación de Scherrer a picos seleccionados de los espectros de difracción [104]:

$$d_{XRD} = \frac{k \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos\theta} \quad (E4)$$

Donde d_{XRD} es el diámetro de cristal en nm, λ es la longitud de onda de la radiación utilizada (0.15406 nm), θ es el ángulo de difracción del pico analizado, k es la constante de Scherrer, que toma un valor medio de 0.89, y β es la anchura a media altura del pico expresada en radianes.

Los difractogramas de rayos X de las muestras preparadas se obtuvieron en un difractómetro Siemens D5000, provisto de un ánodo de cobre con radiación $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 0.15406$ nm), operando a 40 kV y 20 mA. Se realizaron dos tipos de análisis de difracción: i) a bajos ángulos, variando el ángulo de barrido 2θ entre 0 y 5 ° para evaluar el ordenamiento poroso, y ii) a ángulos mayores, con $2\theta = 10 - 90$ °, para determinar el tamaño de cristal. Las muestras se prepararon por el método de polvo soportado en un portamuestras de polimetilmetacrilato.

3.2. Caracterización Química

3.2.1. Espectroscopia Raman

La espectroscopia Raman se emplea tanto para obtener información de las características químicas de los materiales, *i.e.* presencia de grupos funcionales o compuestos químicos, como de las propiedades estructurales de los mismos, *i.e.* grado de orientación cristalina u ordenamiento estructural.

Los espectros Raman se obtuvieron en un microespectrofotómetro modelo HR 800 Jobin Yvon Horiba, utilizando la línea verde de un láser de Argón ($\lambda = 514.5$ nm), como fuente de excitación y equipado con una cámara CCD. La potencia del láser fue de 25 mW, siendo el tiempo de exposición de 30 s y realizando dos barridos. La focalización del láser sobre la muestra se llevó a cabo mediante un microscopio óptico modelo Olympus M Plan usando un objetivo de 100 aumentos.

3.2.2. Espectroscopia de Infrarrojos (IR)

La espectroscopia IR permite identificar los diferentes grupos funcionales presentes en una muestra. Los espectros IR se obtuvieron empleando un espectrofotómetro Nicolet Magna-IR System 560, utilizando la técnica de reflectancia difusa (DRIFT) con detector MCT-A, enfriando con N₂ líquido.

3.2.3. Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS)

La espectroscopia fotoelectrónica de rayos X es una técnica analítica superficial (< 10 nm) ampliamente utilizada debido a la información que suministra. En un análisis típico se puede obtener información tanto cualitativa como cuantitativa de todos los elementos presentes, excepto H y He, así como del entorno químico, *i.e.* estados de oxidación, enlaces o naturaleza de funcionalidades orgánicas.

Los espectros XPS se obtuvieron en un equipo Specs Phoibos 100 que emplea una fuente de radiación de rayos X con doble ánodo de $MgK\alpha$ (1253.6 eV) trabajando a 50W. Los espectros obtenidos fueron corregidos empleando la energía de enlace del carbono adventicio (284.6 eV). Todos los espectros analizados fueron sometidos a deconvoluciones de tipo mixto Gaussiana-Lorentziana (90:10) y ajuste tipo Shirley de la línea base. Para los análisis cuantitativos se emplearon los factores de sensibilidad disponibles en la base de datos del programa CasaXPS (v2.3.12Dev6).

3.2.4. Desorción a temperatura programada (TPD)

La desorción térmica programada (TPD) permite evaluar la cantidad total de grupos superficiales que se desorben como CO, CO₂ y SO₂ con el incremento de la temperatura. Según diversos estudios, al tratar térmicamente en atmósfera inerte (He o Ar) una muestra, algunos grupos funcionales oxigenados, tales como carboxilos, anhídridos y lactonas, se descomponen generando CO₂, mientras que los grupos hidroxilo, carbonilo y quinona generan CO [105, 106]. Del mismo modo, las funcionalidades de azufre tales como grupos tiol, sulfónicos, sulfona o puentes de sulfuro se descomponen generando SO₂ al incrementarse la temperatura.

Los experimentos de TPD se desarrollaron en un analizador de quimisorción (Micromeritics, Autochem II) equipado con un espectrómetro de masas (Omnistar 3000).

3.2.5. Análisis termogravimétrico (TGA)

Los experimentos de termogravimetría permiten determinar la variación de masa que experimenta una muestra durante su calentamiento en atmósfera controlada, proporcionando información sobre composición y estabilidad. Los análisis se llevaron a cabo en una termobalanza CI Electronics, tratándose la muestra en un flujo continuo de gas a una velocidad de calentamiento de 5°C·min⁻¹ hasta temperaturas máximas de 800 °C. El gas empleado depende de la información deseada y del tipo de material. Así, para

calcular el porcentaje de materia carbonosa de los *composites*, se quema el carbono en aire. Por el contrario, para determinar la variación de masa que experimenta un precursor de carbono durante el proceso de carbonización (rendimiento en carbono), la muestra se somete a tratamiento térmico en atmósfera de N₂.

3.2.6. Análisis elemental

El análisis elemental permite la cuantificación de los heteroátomos presentes en la materia carbonosa. El contenido en carbono, hidrógeno, nitrógeno y azufre de los diferentes materiales de carbono se determinó en un microanalizador *LECO CHNS-932*. El contenido total de azufre fue además contrastado mediante su análisis en un equipo *LECO S-144DR*. Por su parte, el contenido en oxígeno se determinó en el horno *LECO VTF-900*.

En un microanálisis común, ~1 mg de muestra se somete a combustión en aire a 1050 °C. El carbono, en estas condiciones, forma CO₂ y el hidrógeno H₂O, de tal manera que cada uno de estos compuestos se cuantifica por su absorción en el infrarrojo. El nitrógeno forma distintos óxidos de nitrógeno (NO_x) que son reducidos a N₂ con la ayuda de Cu, que es cuantificado con un detector de conductividad térmica (TCD).

3.2.7. Acidez superficial

El contenido total de grupos ácidos superficiales (*i.e.* sulfónicos, carboxílicos, lactonas y fenoles) presentes en las muestras sintetizadas y funcionalizadas se cuantificó mediante valoración de neutralización con hidróxido sódico (NaOH 0.05 N) [107]. El análisis previo por XPS de las muestras sulfonadas identificó todo el azufre presente en forma de funcionalidades sulfónicas. Consecuentemente, la concentración de grupos -SO₃H se estimó a partir del contenido total de azufre de los materiales, determinado por análisis elemental. Por otro lado, el contenido en funcionalidades fuertemente ácidas, tales como las carboxílicas y sulfónicas, se valoró mediante neutralización con una base débil, hidrogenocarbonato de

sodio (NaHCO_3 0.05N). La combinación de estos resultados con el análisis del contenido total de grupos ácidos superficiales permitió estimar la densidad de grupos fenol y lactona [108].

La determinación experimental se llevó a cabo mediante agitación en recipiente cerrado de 0.05 g de material con 20 mL de disolución de NaOH o NaHCO_3 (0.05 N) durante 24 h. Posteriormente, alícuotas de 10 mL de los sobrenadantes líquidos se valoraron por retroceso con HCl 0.05 N.

3.2.8. Determinación del pH

Para determinar el pH de las suspensiones acuosas de las muestras se añadieron 5 mL de agua destilada sobre 0.1 g de muestra seca y la suspensión se agitó durante 24 h hasta alcanzar el equilibrio. Trascurrido ese tiempo, se midió el pH de la suspensión acuosa [109].

4. APLICACIONES

4.1. Inmovilización de biomoléculas

a) Citocromo C (Cyt C).

Se trata de una hemoproteína con función transportadora de electrones, de forma casi esférica ($2.6 \times 3.2 \times 3.0 \text{ nm}^3$), tamaño pequeño (12400 Da), y carácter básico, con un punto isoeléctrico (pI) de 9.8.

Para los experimentos de inmovilización de esta proteína, se utilizaron como soportes cápsulas de carbono mesoporoso magnéticas. Para ello, se prepararon una serie de soluciones de Cyt C con concentraciones comprendidas entre 23 y 230 μM , mediante disolución de la proteína en una disolución tampón Bórax/NaOH 25 mM de pH 9.3. A continuación, se dispersaron 10 mg de soporte sobre 10 mL de disolución proteica y la mezcla se agitó orbitalmente en recipiente cerrado durante *c.a.* 60 h a temperatura ambiente. La cantidad de Cyt C inmovilizado se calculó a través de la

concentración de proteína en la disolución, la cual se determinó mediante espectroscopia visible-ultravioleta, en un espectrofotómetro Shimadzu UV-2401PC a 409 nm.

b) Lacasa (Lc).

Esta enzima oxido-reductasa proviene del hongo *Trametes versicolor*. Se trata de una cuproproteína de 68000 Da y dimensiones de $6.5 \times 5.5 \times 4.5 \text{ nm}^3$, capaz de catalizar la oxidación de varios compuestos aromáticos. La variedad empleada en este trabajo, la Lacasa amarilla, está formada por la unión de productos aromáticos procedentes de la degradación de la lignina con la Lacasa azul, de tal forma que estas sustancias aromáticas pueden actuar como mediadores exógenos que incrementan la capacidad de la Lacasa para oxidar incluso compuestos no fenólicos. Teniendo esta consideración en cuenta, el reactivo orgánico (OR) adquirido para este trabajo (Sigma-Aldrich) contiene un 10 % de enzima pura, mientras que el resto corresponde al conjunto de compuestos aromáticos a los que se encuentra unida la proteína.

Como soporte se utilizaron cápsulas de carbono mesoporoso magnéticas. En un ensayo típico de inmovilización, ~ 10 mg de soporte se dispersaron a temperatura ambiente sobre 10 mL de disolución de Lacasa de concentración inicial variable entre 0.1 y $2.5 \text{ mg OR} \cdot \text{mL}^{-1}$, preparada con una disolución tampón de acetato sódico 25 mM y pH 4.2 (correspondiente al punto isoeléctrico, pI, de la enzima). Los ensayos se realizaron en recipientes cerrados y bajo agitación orbital durante 45 h. Transcurrido ese tiempo, el sobrenadante se separó del sólido y éste último se lavó con disolución tampón hasta no detectar proteína en el sobrenadante. Finalmente, el material mesoporoso empleado como soporte de inmovilización se almacenó en una disolución tampón fresca a 4 °C antes de volver a utilizarla.

La cantidad de enzima inmovilizada se evaluó mediante la medida de su concentración en la disolución, la cual fue monitorizada periódicamente mediante medidas espectrofotométricas usando Azul Brillante de Coomassie

(Sigma-Aldrich) [110]. Partiendo de disoluciones de OR de diferentes concentraciones ($0.1 - 2.5 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$), se construyó un calibrado y la cantidad de OR/Lc inmovilizada se calculó por diferencia entre la concentración de la mezcla inicial y la encontrada tras el ensayo y los lavados. Además, la cantidad inmovilizada en el soporte se corroboró mediante análisis termogravimétrico, calculando la pérdida de masa resultante de tratar térmicamente en atmósfera de nitrógeno el *composite* soporte-Lacasa hasta $500 \text{ }^\circ\text{C}$.

La actividad catalítica de la Lacasa inmovilizada se evaluó mediante la degradación de dos colorantes de tipo antraquinona (*vide infra*). La capacidad de reutilización del biocatalizador se analizó mediante ensayos repetidos de degradación de ambos colorantes, lavando el catalizador con disolución tampón tres veces ($3 \times 10 \text{ mL}$) al final de cada ciclo.

4.2. Adsorción/degradación de colorantes

4.2.1. Adsorción de azul de metileno (MB)

Los ensayos de adsorción de este colorante catiónico (Aldrich, $\text{Mw}: 319.38 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$), cuya estructura química se muestra en la Figura 7, se realizaron a temperatura ambiente y con agitación orbital, empleando como soportes materiales mesoestructurados de sílice (SBA-15) y sus derivados, tanto el *composite* original como el funcionalizado con grupos oxigenados.

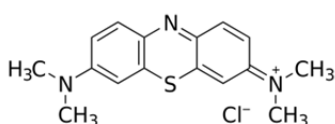


Figura 7. Estructura química del colorante de tipo antraquinona azul de metileno (MB).

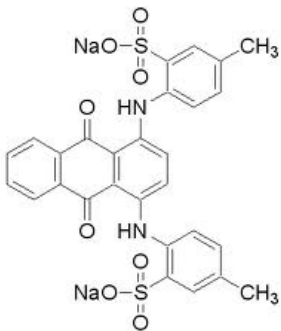
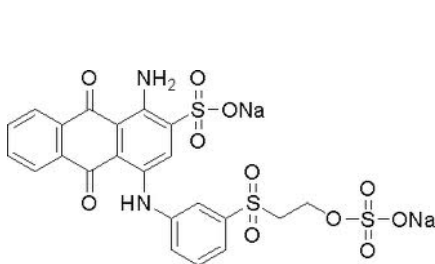
En un ensayo típico, 5 mg de soporte se dispersaron en 20 mL de disolución de colorante con concentraciones variables entre 20 y 500 ppm , durante un máximo de 24 h . Para evaluar la influencia del pH del medio, se emplearon dos disoluciones tampón $\text{KH}_2\text{PO}_4/\text{NaHPO}_4$ y Bórax/ NaOH 25 mM ,

para valores de pH desde neutros a básicos (7-11). La cantidad de colorante adsorbido se determinó midiendo la concentración de MB en el sobrenadante con el espectrofotómetro visible-ultravioleta Shimadzu-2401PC a la absorbancia máxima del reactivo, 662 nm.

4.2.2. Degradación de verde ácido 25 (AG 25) y Reactivo azul brillante de remazol R (RBBR)

La Tabla 3 muestra la estructura química de los colorantes aniónicos de tipo antraquinona AG 25 (Aldrich, pureza: 75%, Mw: 622.6 g·mol⁻¹) y RBBR (Aldrich, pureza: 50%, Mw: 626.5 g·mol⁻¹) utilizados en los ensayos de degradación con el biocatalizador formado por el material mesoporoso con Lacasa inmovilizada.

Tabla 3. Estructura química de los colorantes empleados en los ensayos de degradación.

a)	Verde ácido 25 (AG 25)	b) Reactivo azul brillante de remazol (RBBR) <i>Reactivo azul 19</i>
		

En un ensayo típico, 10 mg de soporte se dispersaron en 10 mL de disolución de colorante de concentración variable (0.1 - 2 mg·mL⁻¹ para AG 25 y 0.1 - 0.3 mg·mL⁻¹ para RBBR) en una disolución tampón de acetato sódico 25 mM (pH 4.2). La mezcla se incubó durante un máximo de 25 h para AG 25 y 50 h para RBBR. La concentración de colorante en la disolución se midió espectrofotométricamente (Shimadzu 2401PC) a la longitud de onda de

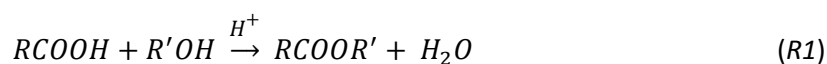
máxima absorbancia de cada colorante (608 nm para AG 25 y 592 nm para RBBR). Para evaluar la extensión de la degradación se registraron espectros en el rango de longitud de onda de 200 a 700 nm a varios tiempos de reacción.

4.3. Retención de metales pesados

La capacidad de los materiales sintetizados (sílice mesoestructurada KIT-6 y sus derivados *composites* sílice-carbono, previamente y tras su funcionalización con grupos oxigenados) para retener ciertos metales pesados se demostró mediante la adsorción de los iones metálicos de plomo, cobre y zinc en medio acuoso. En un experimento típico, 5 mg de soporte se añadieron a 10 mL de disolución acuosa de cada metal, de concentración variable entre 0.25 y 5 mmol·L⁻¹ y pH 6.5. Los ensayos se realizaron en recipientes cerrados de polietileno, agitando durante 24 h. Trascorrido ese tiempo, el sobrenadante fue separado mediante centrifugación y la capacidad de adsorción de los materiales sintetizados fue calculada por diferencia entre la concentración de metal antes y después del ensayo de retención. Dichas concentraciones fueron analizadas con un espectrómetro de absorción atómica Shimadzu AA-6300.

4.4. Catálisis ácida heterogénea

Los *composites* mesoestructurados sulfonados sílice-carbono se emplearon como sólidos ácidos para la esterificación de diferentes compuestos orgánicos (*v.g.* anhídrido maleico y ácidos succínico y oleico) con etanol, según la siguiente reacción:



En todos los casos, la resina polimérica de tipo sulfónico Amberlyst-15 se tomó como catalizador de referencia, y el disolvente, etanol, se empleó en

exceso molar para desplazar el equilibrio hacia la formación del éster. Antes de la reacción, todos los catalizadores se secaron a 110 °C en estufa de vacío durante 4 h. Los experimentos se llevaron a cabo mediante la mezcla de las cantidades especificadas en la Tabla 4 de cada reactivo y de etanol, en un matraz de fondo redondeado de 25 mL de capacidad, equipado con un condensador de reflujo y agitación magnética. Una vez que la mezcla alcanzó la temperatura de reflujo, se añadió el catalizador, marcando el tiempo inicial de la reacción de esterificación. Se extrajeron periódicamente alícuotas, separando el sobrenadante del sólido mediante centrifugación. Los análisis de las muestras se llevaron a cabo mediante cromatografía de gases en un equipo HP de la serie 6890 provisto de un detector de ionización de llama (FID) y una columna capilar HP-5 (30 m x 0.25 mm x 0.25 μ m).

Tabla 4. Cantidades específicas de los reactivos involucrados en las tres reacciones de esterificación.

Compuesto Orgánico (CO)	Catalizador (g)	CO (mmol)	Etanol (mmol)	Relación molar (Etanol: CO)
Anhídrido maleico	0.2	60	370	6
Ácido succínico	0.1	5	400	80
Ácido Oleico	0.2	25	250	10

Los experimentos de reciclado o reutilización se desarrollaron con el fin de determinar la estabilidad operacional de los catalizadores sintetizados. Al final de cada ciclo de esterificación, la mezcla de reacción se centrifugó, se extrajo el catalizador sólido, se lavó con acetona y se secó antes de volver a usarlo.

Resultados

Bloque I y Bloque II

Resultados Bloque I:

Síntesis, Funcionalización y Aplicación de Materiales Mesoestructurados Sílice-Carbono

1. RESUMEN

El diseño de materiales que se adapten por completo a las exigencias de su posterior aplicación solo puede ser logrado mediante un exhaustivo control y la posibilidad de modulación de sus propiedades estructurales, químicas y morfológicas. El presente capítulo comprende los aspectos más importantes relacionados con la síntesis de materiales mesoporosos compuestos sílice-carbono con propiedades texturales controladas (área superficial, volumen de poro y tamaño de poro). La posterior modificación de sus propiedades químicas mediante funcionalización con diversos grupos orgánicos, generó materiales con propiedades avanzadas útiles en diversas aplicaciones específicas (ver Figura 8).

La síntesis de los materiales mesoporosos sílice-carbono se llevó a cabo mediante dos vías:

- a) Empleando como fuente de carbono el propio surfactante que actúa como agente director de la estructura de la sílice mesoporosa (**Artículo I**). En este apartado se detalla además el mecanismo de formación de la capa de carbono a partir del híbrido sílice-surfactante para dos tipos de surfactantes, uno de naturaleza catiónica y otro polimérica.
- b) Mediante la incorporación de un precursor de carbono externo (**Artículos II - IV**).

Posteriormente, los *composites* mesoestructurados se funcionalizaron a través de la incorporación en la capa de carbono de grupos funcionales oxigenados (**Artículo II**) y sulfónicos (**Artículo III**). El dopado de la estructura carbonosa con grupos nitrogenados y de azufre se llevó a cabo a través de la utilización de precursores de carbono ricos en N o azufre respectivamente (**Artículo IV**).

Finalmente, se demostró el potencial de los materiales sintetizados a través de su aplicación en la adsorción de colorantes y retención de metales pesados en el caso de los *composites* funcionalizados con grupos carboxílicos (**Artículo II**), y como sólidos ácidos en reacciones de esterificación de ácidos orgánicos en el caso de los materiales sulfonados (**Artículo III**).

Las publicaciones correspondientes a este capítulo y cuyos títulos se muestran a continuación, se encuentran recogidas al final del presente bloque.

Artículo I:

- Síntesis de *composites* mesoestructurados sílice-carbono usando los propios surfactantes como fuente de carbono. “*Mesostructured silica-carbon composites synthesized by employing surfactants as carbon source*”. Patricia Valle-Vigón, Marta Sevilla and Antonio B. Fuertes. *Microporous and Mesoporous Materials* 134 (2010) 165-174.

Artículo II.:

- Nano-*composites* mesoporosos sílice-carbono funcionalizados con grupos carboxílicos como adsorbentes eficientes en fase líquida. “*Carboxyl-functionalized mesoporous silica-carbon nano-composites as efficient adsorbents in liquid phase*”. Patricia Valle-Vigón, Marta Sevilla and Antonio B. Fuertes. *Microporous and Mesoporous Materials* 176 (2013) 78-85.

Artículo III:

- *Composites* mesoporosos sílice-carbono sulfonados y su empleo como catalizadores sólidos ácidos. “*Sulfonated mesoporous silica-carbon composites and their use as solid acid catalysts*”. Patricia Valle-Vigón, Marta Sevilla and Antonio B. Fuertes. Applied Surface Science 261 (2012) 574-583.

Artículo IV:

- Funcionalización de *composites* mesoestructurados sílice-carbono. “*Functionalization of mesostructured silica-carbon composites*”. Patricia Valle-Vigón, Marta Sevilla and Antonio B. Fuertes. Materials Chemistry and Physics 139 (2013) 281-289.

En la Figura 8 se resume el contenido desarrollado en este capítulo y estructurado en tres apartados:

- i) Síntesis. En él se detallan los diferentes procedimientos de preparación y control de la estructura de los materiales mesoestructurados compuestos sílice-carbono.
- ii) Funcionalización. En este epígrafe se muestran los diversos procesos realizados para controlar sus propiedades químicas.
- iii) Aplicación. En este apartado se analiza el potencial de los materiales preparados a través de procesos tan diversos como la descontaminación de aguas y la catálisis heterogénea.

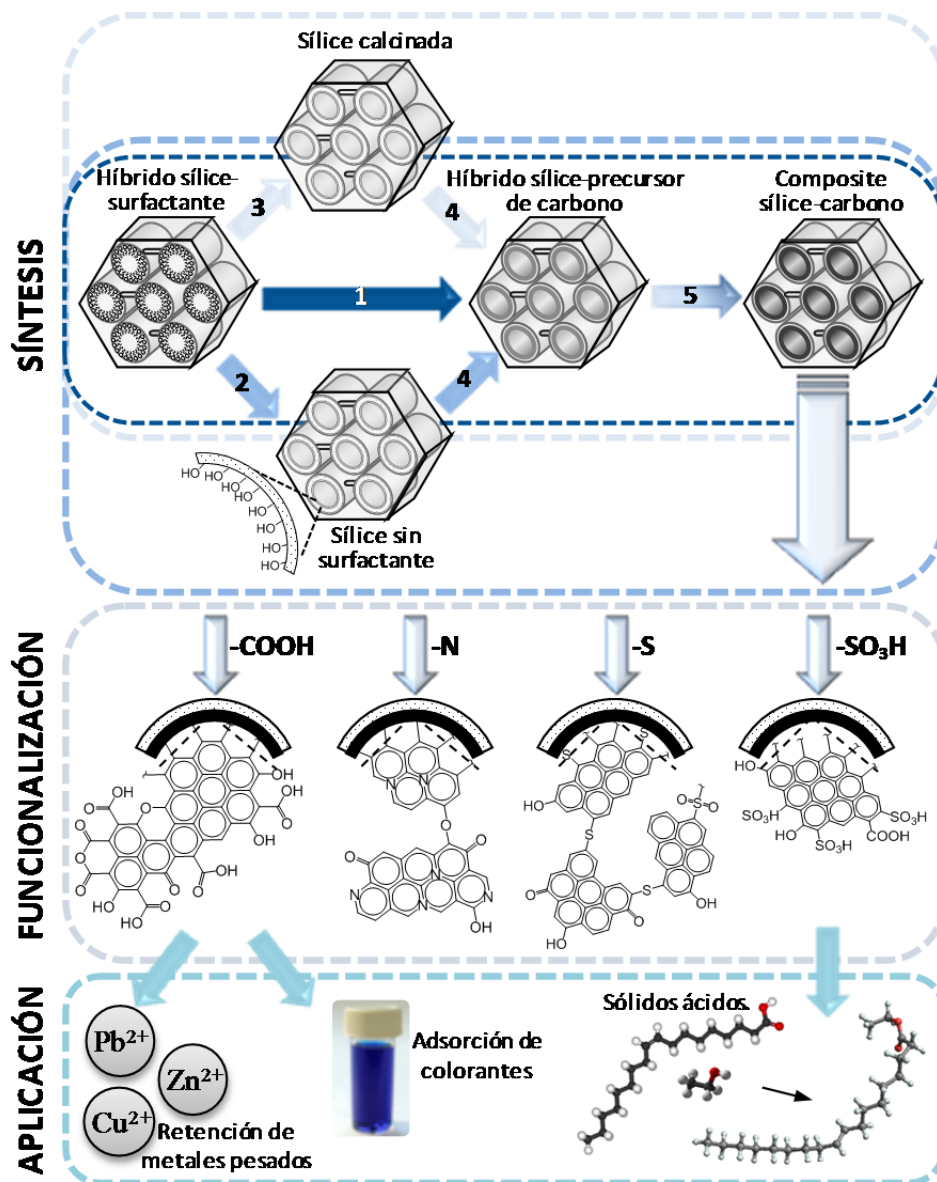


Figura 8. Ilustración de los apartados desarrollados en este capítulo. Etapas de síntesis: (1) A partir del propio surfactante. Eliminación del surfactante por (2) extracción con disolventes o (3) por calcinación. (4) Incorporación de un precursor de carbono. (5) Carbonización.

2. SÍNTESIS DE MATERIALES MESOESTRUCTURADOS SÍLICE-CARBONO

2.1. Empleo del surfactante como precursor de carbono

En el contexto de la búsqueda de metodologías de síntesis más simples y económicas, que minimicen el número de ingredientes y etapas, se ha desarrollado en este trabajo una vía para la preparación de *composites* sílice-carbono mesoestructurados a partir de la carbonización del propio surfactante usado como agente director de la estructura de la sílice, mediante el empleo de ácido sulfúrico. Además de investigar el mecanismo de formación del carbono a partir del surfactante, se ha ilustrado la estrategia de síntesis para tres materiales de sílice mesoestructurada diferentes preparados a partir de dos tipos de surfactantes: (i) copolímero tribloque PEO-EO-PEO no iónico (Pluronic, P-123) usado en la síntesis de SBA-15 y KIT-6, y (ii) surfactante de tipo alquílico catiónico (Bromuro de cetiltrimetilamonio, CTAB) empleado en la síntesis de MCM-41.

La preparación de los *composites* se llevó a cabo de acuerdo con las especificaciones expuestas en el apartado experimental, realizando una etapa previa de oxidación con peróxido de hidrógeno en el caso del surfactante de tipo alquílico (CTAB). Esta pre-oxidación es necesaria para incorporar grupos funcionales oxigenados que favorecen la posterior acción del ácido sulfúrico en la conversión a carbono. La cantidad de carbono contenida en los materiales sintetizados puede ser fácilmente modulada variando la relación entre el ácido sulfúrico y el material híbrido sílice-surfactante (H_2SO_4 /sílice-surf). En este trabajo, se seleccionó la relación en peso de H_2SO_4 /sílice-surf = 0.2 para obtener *composites* con porcentajes de carbono entre 10 y 13 % dependiendo del tipo de sílice. Este contenido carbonoso puede ser incrementado con relaciones H_2SO_4 /sílice-surf superiores. Sin embargo, el empleo de grandes cantidades de carbono reducirían notablemente las propiedades texturales (área superficial BET, volumen y

tamaño de poros) de los materiales finales, conduciendo a la pérdida de la mayoría de las propiedades estructurales típicas de la sílice original.

Los materiales sintetizados exhiben una reducción moderada en los parámetros texturales respecto a la sílice original, presentando elevados valores de área superficial BET ($460 - 710 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) y volumen de poros ($0.58 - 1 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$), con una porosidad ordenada constituida por mesoporos de tamaño uniforme. De este modo, se puede afirmar que las propiedades texturales de los *composites* sílice-carbono son comparables a las de los materiales de sílice de partida.

El análisis de los materiales sílice-carbono mediante difracción de rayos X muestra que la incorporación de carbono no afecta a su ordenamiento estructural. Así, se registraron picos bien definidos asociados a la mesoestructura de cada tipo de sílice. Además, la comparación del parámetro de celda, a_0 , de la sílice KIT-6 calcinada a $800 \text{ }^\circ\text{C}$ (22.3 nm) y el del *composite* KIT-6/C tratado a la misma temperatura (23.2 nm), indica que la capa carbonosa actúa como soporte rígido limitando la extensión de la contracción estructural de la sílice con la temperatura. Adicionalmente, el análisis de las propiedades estructurales de los materiales de carbono nanomoldeados, obtenidos por disolución del esqueleto silíceo de los *composites*, muestra elevados valores de área superficial BET ($715 - 1200 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), en combinación con una porosidad constituida predominantemente por mesoporos ordenados ($2 - 4 \text{ nm}$). Estos resultados indican que el carbono en los materiales compuestos se encuentra interconectado y uniformemente distribuido por la red porosa. Dicha conclusión fue corroborada a través del análisis de las muestras por espectroscopia de absorción IR. Así, mientras que la incorporación del carbono produce la completa desaparición de los picos de IR asociados a la sílice (*i.e.* grupos silanol aislados, $\sim 3750 \text{ cm}^{-1}$), la posterior calcinación del *composite* provoca la reaparición de los mismos, indicando que el carbono introducido se encuentra recubriendo por completo la superficie interna de la sílice.

2.1.1. Mecanismo de formación de la capa de carbono

Una vez demostrada la viabilidad de la estrategia de síntesis propuesta para elaborar *composites* mesoestructurados sílice-carbono, se analizó el mecanismo de formación del carbono a partir del surfactante.

El papel clave del ácido sulfúrico en la conversión del surfactante a carbono quedó patente a través de los ensayos termogravimétricos llevados a cabo con la muestra híbrido sílice-surfactante, antes y después del tratamiento con este ácido. Así, en ausencia de ácido sulfúrico, el surfactante se descompone exclusivamente en especies gaseosas, mientras que la descomposición, inducida por el tratamiento térmico, del híbrido sílice-surfactante previamente tratado con ácido sulfúrico genera ~ 20 % de residuo carbonoso.

Con el fin de elucidar el mecanismo de formación de carbono por acción del ácido sulfúrico, los materiales obtenidos en diferentes estados del proceso de síntesis se analizaron mediante técnicas espectroscópicas (infrarrojos y Raman) y desorción térmica programada (TPD).

A temperaturas tan bajas como 100 °C, ya comienzan las transformaciones químicas. Así, mediante espectroscopia Raman se observa la desaparición de las bandas características del surfactante y la aparición de las bandas D (1360 cm^{-1}) y G (1587 cm^{-1}) aunque muy débiles, asociadas a la presencia de estructuras aromáticas de carbono [111], así como de la banda característica de grupos sulfónicos (1150 cm^{-1}) [112]. Estos resultados se ven corroborados por el análisis del espectro de infrarrojos, que muestra las bandas características de grupos sulfónicos (1040 y 780 cm^{-1}), así como de aromatización de la estructura carbonosa ($\text{C}=\text{C}$, a $\sim 1600\text{ cm}^{-1}$). Puesto que el ácido sulfúrico, además de incorporar grupos sulfónicos, provoca la oxidación superficial del material, en el espectro se muestran también diferentes bandas IR asociadas a la presencia de grupos oxigenados (*v.g.* $-\text{OH}$ y $-\text{COOH}$). Estas transformaciones químicas tienen lugar como consecuencia de la acción del ácido sulfúrico sobre las cadenas alquílicas del surfactante.

Posteriormente, a medida que aumenta la temperatura (160 °C), la banda de Raman asociada a los grupos $-\text{SO}_3\text{H}$ disminuye hasta desaparecer (~ 300 °C), mientras que las relacionadas con la materia carbonosa (bandas D y G) se intensifican, indicando un crecimiento continuado de la estructura aromática del carbono. En conjunto, estos resultados sugieren que el ácido sulfúrico promueve, paralelamente a la sulfonación del surfactante, reacciones de deshidratación sobre las cadenas alquílicas del mismo, conduciendo a la aromatización de la estructura carbonosa.

Por otro lado, el análisis de TPD confirma la descomposición de los grupos sulfónicos fijados, a partir de 160 °C. La máxima liberación de SO_2 , localizada a ~ 280 °C, se debe a la descomposición del H_2SO_4 sin reaccionar y de los grupos $-\text{SO}_3\text{H}$ generados (*Reacción 2*). Simultáneamente, los picos correspondientes a la liberación de CO y CO_2 se deben a: (i) la oxidación *in situ* del material carbonoso por la acción del SO_3 que produce la gasificación parcial del material, y (ii) la descomposición de funcionalidades oxigenadas con el aumento de la temperatura (*Reacción 3*).



Los análisis de XPS realizados evidencian la persistencia de una pequeña cantidad de azufre tras la carbonización (~ 0.2 %), formando, muy probablemente, puentes de azufre (-S-), las especies más estables a esta temperatura (800 °C) [113].

Estos resultados demuestran que el empleo de ácido sulfúrico es esencial para producir un residuo carbonoso a partir del surfactante. Así, el ácido sulfúrico propicia dos tipos de procesos: i) reacciones de **deshidratación**, que favorecen la aromatización mediante la formación de dobles enlaces; y ii) reacciones de **sulfonación**, que incrementan el rendimiento en carbono mediante los procesos de entrecruzamiento resultantes de la formación de puentes sulfuro entre anillos aromáticos adyacentes.

Basándose en los resultados obtenidos, en la Figura 9 se muestra el mecanismo de formación de la materia carbonosa mediante sulfonación de las cadenas alquílicas de las moléculas de surfactante confinadas en los mesoporos de la sílice SBA-15. Este mecanismo de formación de carbono con la ayuda de ácido sulfúrico se puede extender, no solo al empleo de surfactantes, sino también a otros precursores de carbono utilizados con frecuencia en la literatura para preparar materiales de carbono nanomoldeados, como la sacarosa [39] o el glicerol [114].

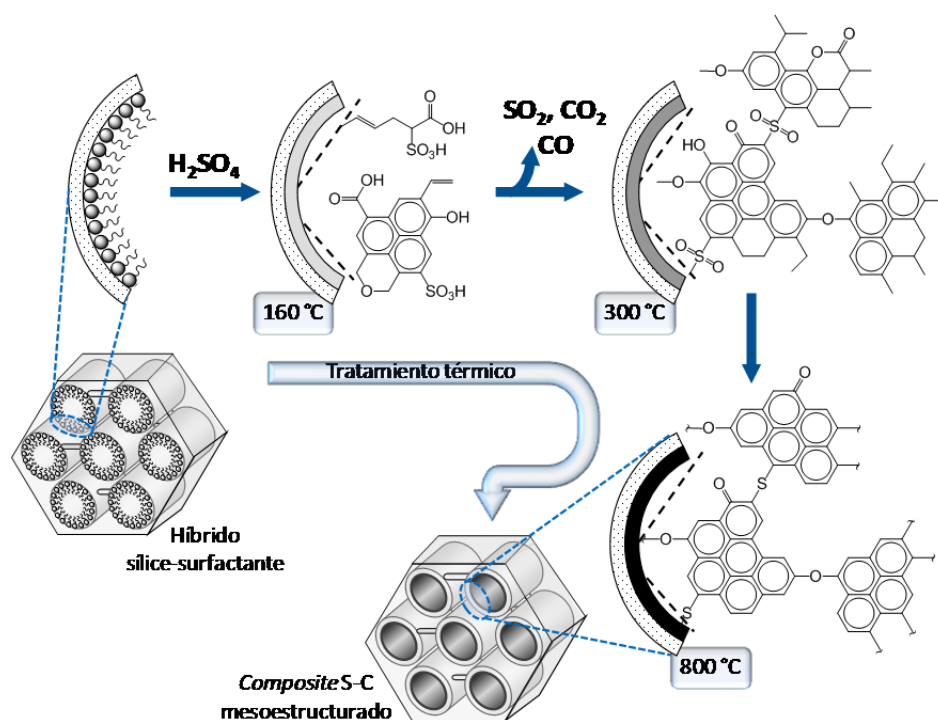


Figura 9. Ilustración del mecanismo de formación de la capa de carbono mediante carbonización del propio surfactante en los *composites* mesoestructurados.

2.2. Empleo de un compuesto químico externo como precursor de carbono

Otra de las vías de obtención de *composites* sílice-carbono mesoestructurados consiste en la impregnación de la porosidad del molde síliceo con un precursor de carbono seguido de su carbonización. Esta ruta de síntesis proporciona materiales compuestos con mayor contenido en materia carbonosa (20 - 30 %), que la lograda a partir de la carbonización del surfactante (~ 10 %). Siempre que no suponga la pérdida completa de las propiedades texturales de la sílice original, se precisa un alto rendimiento en carbono cuando se pretende modificar su química superficial, puesto que ciertos procesos de funcionalización pueden degradar parte de la capa carbonosa. En este trabajo, se seleccionó como fuente de carbono 2,3-dihidroxinaftaleno (DN) puesto que su estructura aromática favorece la formación de materia carbonosa sin heteroátomos específicos y, como Nishihara y col. hallaron [68], su conversión en carbono genera una fina capa carbonosa sobre los poros de la sílice. El procedimiento de síntesis ilustrado en la Figura 10 y detallado en la sección experimental, consiste en la eliminación del surfactante de la sílice a través de métodos suaves, como la extracción con disolventes [97], en lugar del tradicional tratamiento térmico en presencia de aire. Esta vía de extracción del surfactante, preserva un gran número de grupos superficiales silanol, grupos que desaparecen con los métodos convencionales de calcinación. La posterior reacción de condensación entre estos grupos silanol y las funcionalidades hidroxilo del precursor de carbono, seguido de la etapa de carbonización, generan una capa de carbono distribuida homogéneamente en los poros de la sílice.

Como materiales síliceos de partida se seleccionaron tres tipos de sílice mesoporosa: SBA-15, KIT-6 y sílice mesocelular (MS). El tratamiento térmico se llevó a cabo a dos intervalos de temperatura dependiendo del tipo de funcionalización posterior: i) entre 450 y 550 °C para los materiales que serán sulfonados, y ii) 800 °C para los *composites* que serán oxidados. Una vez carbonizados, los materiales obtenidos presentan contenidos de carbono de

~ 30 %, muy superiores a los obtenidos a partir de sílice cuyo surfactante ha sido eliminado mediante calcinación (< 20 %). Este hecho prueba la importancia de preservar los grupos superficiales silanol para obtener materiales con altos contenidos en carbono.

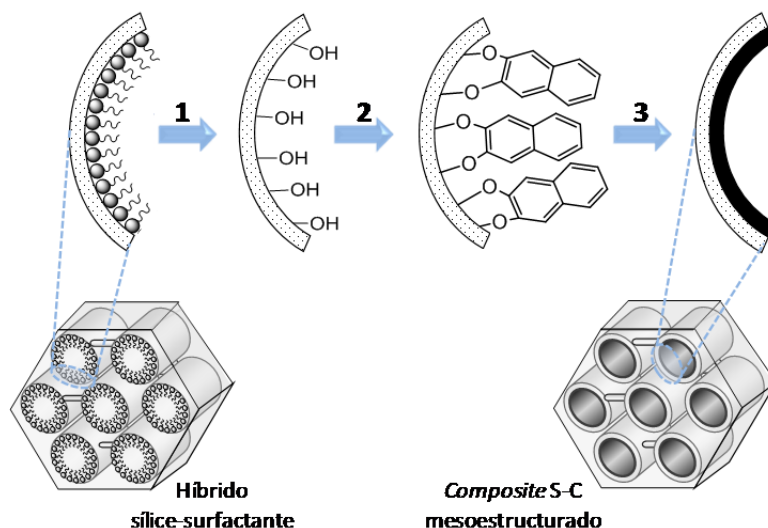


Figura 10. Ilustración del mecanismo de formación de la capa de carbono a partir de DN como precursor en los *composites* mesoestructurados. (1) Eliminación del surfactante. (2) Impregnación con el precursor de carbono (DN). (3) Carbonización.

A pesar de la elevada cantidad de carbono introducido, los *composites* sílice-carbono retienen la apariencia externa, es decir, morfología y tamaño de partícula, de los materiales de sílice originales, sin apreciarse depósitos de carbono sobre la superficie externa de las partículas. Esto sugiere que el carbono se encuentra exclusivamente localizado en el interior de los poros de la sílice.

Como cabe esperar, la incorporación del carbono produce una reducción en las propiedades texturales de los *composites* en relación a las de la sílice original. Sin embargo, a pesar de los elevados contenidos en carbono, los materiales poseen una elevada área superficial y una porosidad constituida por mesoporos de tamaño uniforme (v.g. $S_{\text{BET}} = 540$ y $420 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ y $d_p = 8.6$ y

7.9 nm para las muestras KIT-6/C carbonizadas a 500 y 800 °C respectivamente). Además, el análisis de los difractogramas de XRD, en combinación con las imágenes de TEM, demuestra la conservación del ordenamiento estructural tras la carbonización.

Al igual que los materiales de carbono obtenidos por carbonización de los surfactantes, el material de carbono nanomoldeado generado por la carbonización de DN y disolución del molde de sílice, presenta una elevada área superficial y una porosidad formada por mesoporos de tamaño uniforme (v.g. $1080 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ y mesoporos de $\sim 3.9 \text{ nm}$ para el carbono obtenido a partir del *composite* SBA-15/C). Este resultado indica que la materia carbonosa en los *composites* se encuentra interconectada y distribuida homogéneamente por la red porosa.

3. FUNCIONALIZACIÓN

3.1. Incorporación de grupos oxigenados

Si bien los procesos de oxidación han sido ampliamente utilizados para introducir grupos funcionales oxigenados en carbones microporosos, existen pocos trabajos relacionados con su incorporación en carbones mesoporosos [115]. En la literatura se pueden encontrar diferentes agentes oxidantes, tales como gases (v.g. oxígeno, ozono, aire, etc.) o soluciones líquidas como ácido nítrico, sulfúrico o peróxido de hidrógeno [26]. En este trabajo se ha seleccionado el persulfato amónico (APS) debido a su capacidad para generar preferiblemente una gran densidad de grupos carboxílicos superficiales [116, 117]. La importancia de incorporar preferentemente dichas funcionalidades sobre la superficie carbonosa estriba en su eficiencia como adsorbentes de biomoléculas y cationes, o incluso como puntos de anclaje de otros ligandos [117]. En medio neutro o básico, estas funcionalidades se encuentran desprotonadas, proporcionando una elevada densidad de carga negativa

superficial al material, por lo que actuarán como sitios de unión específicos para los adsorbatos a través de interacciones electrostáticas.

La oxidación con APS de los *composites* mesoestructurados obtenidos a partir de la carbonización de DN en los poros de las sílices SBA-15 y KIT-6 no produjo pérdida alguna de la mesoestructura, ya que la sílice actúa como soporte rígido impidiendo el colapso de la capa de carbono. Por tanto, la oxidación de los *composites* sílice-carbono supone una ventaja frente a la oxidación de materiales de carbono nanomoldeados en los que tras la oxidación se observa una pérdida sustancial del ordenamiento estructural [48].

Como consecuencia del tratamiento oxidativo, la química superficial de la capa de carbono se enriqueció a través de la incorporación de una gran cantidad de funcionalidades oxigenadas. Mientras que los materiales sin tratar presentan una baja densidad de grupos oxigenados, predominantemente de tipo hidroxilo (identificadas mediante absorción IR y XPS), los *composites* oxidados poseen mayoritariamente grupos carboxílicos, acompañados de grupos hidroxilo/fenol y lactonas o carbonilos. En consecuencia, los materiales mesoestructurados oxidados presentan una elevada densidad de grupos ácidos ($\sim 1.4 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$), de la cual una gran parte pertenece a grupos carboxílicos ($\sim 0.6 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$) y el resto a funcionalidades hidroxilo/fenol y lactona.

3.2. Incorporación de grupos sulfónicos

Con el fin de obtener catalizadores sólidos ácidos, los materiales sílice-carbono obtenidos por carbonización de DN a temperaturas comprendidas entre 450 - 550 °C, se sulfonaron con H_2SO_4 concentrado según las condiciones especificadas en la sección experimental.

La caracterización estructural a través de las técnicas de SEM, XRD, TEM y adsorción de N_2 muestra que el tratamiento de sulfonación de los *composites* no produce modificación alguna, tanto en la apariencia externa de

las partículas como en su estructura porosa. Únicamente se aprecia un ligero aumento en los valores de área superficial, volumen y tamaño de poro con respecto a los materiales sin tratar. Este leve incremento en su porosidad se debe a la gasificación parcial de la materia carbonosa como consecuencia de las reacciones de oxidación y deshidratación que tienen lugar durante el proceso de sulfonación, paralelamente a la introducción de grupos sulfonados [118, 119].

El empleo de *composites* sílice-carbono sulfonados como sólidos ácidos presenta varias ventajas frente a los materiales de carbono poroso ordenados utilizados habitualmente [31, 120]. Así, la sulfonación de los materiales de carbono nanomoldeados produce normalmente la pérdida, o bien de su estructura porosa [62], o bien de su ordenamiento poroso [63]. Por el contrario, los *composites* sintetizados en este trabajo retienen la mesoestructura gracias a la presencia de la sílice, que actúa como soporte rígido, impidiendo el colapso de la capa de carbono durante el proceso de sulfonación.

Si bien la estructura porosa de los *composites* no se ve alterada por el proceso de sulfonación, su química superficial sufre una gran modificación a través de la incorporación de funcionalidades sulfónicas, distinguibles por las espectroscopias de infrarrojos ($\sim 1050\text{-}1080\text{ cm}^{-1}$) y Raman (1150 cm^{-1}) [112]. La deconvolución en un único doblete a 168 eV del espectro de XPS del nivel S 2p para una muestra sulfonada, confirma la presencia de grupos sulfónicos como únicas funcionalidades de azufre presentes en la muestra [121]. De este modo, la cuantificación de la concentración de grupos sulfónicos se realizó a través del contenido de azufre determinado por análisis elemental. Por su parte, la estabilidad térmica de estas funcionalidades sulfónicas se evaluó por desorción térmica programada (TPD), estableciéndose la temperatura de 150 °C como la máxima operacional para este tipo de materiales.

Como se comentó con anterioridad, el proceso de sulfonación promueve, además de la formación de grupos sulfónicos, reacciones de oxidación y deshidratación. Como consecuencia, se produce en paralelo la

formación de funcionalidades oxigenadas ácidas. La presencia de estos grupos se evidencia a partir de las medidas de espectroscopia infrarroja que muestra las bandas correspondientes a vibraciones de estiramiento O-H y C=O. La cuantificación de cada una de las funcionalidades ácidas se llevó a cabo mediante valoraciones de ácido-base, con diferentes bases, en combinación con análisis elemental. Los materiales mesoestructurados sulfonados presentan una gran densidad de grupos ácidos ($2.5 - 4 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$) anclados a la capa de carbono, de los cuales alrededor del 10 % corresponde a funcionalidades $-\text{SO}_3\text{H}$ ($0.35 - 0.4 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$) y el resto a grupos hidroxilos ($1.6 - 2.4 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$) y carboxílicos ($0.85 - 1.2 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$).

La combinación de las propiedades típicas de la sílice y las del carbono permite obtener materiales con una estructura porosa ordenada, que facilita la difusión de las sustancias, y una química superficial de la capa de carbono desarrollada, que incrementa los sitios activos disponibles para reaccionar con las sustancias. En particular, los *composites* sulfonados de sílice mesocelular resultan idóneos en aplicaciones catalíticas, ya que su estructura de poro grande y abierto facilita la difusión de sustancias de gran tamaño (ver Figura 11).

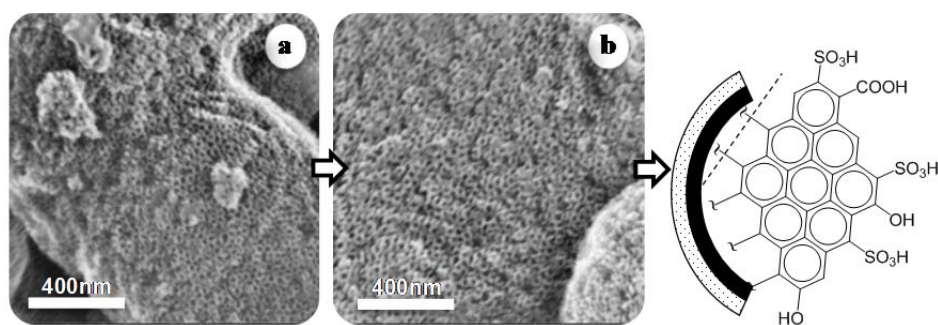


Figura 11. Imágenes de SEM del *composite* sílice mesocelular/C (a) antes y (b) tras la sulfonación, así como un esquema ilustrativo de la química superficial de la capa de carbono.

Finalmente, cabe mencionar que la concentración de grupos sulfónicos anclados a la capa de carbono de los *composites* sintetizados es

sustancialmente mayor (hasta $0.4 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$) que la publicada por otros autores, sin que repercuta en las propiedades estructurales. Así, por ejemplo, Nakajima y col. [77] sulfonaron materiales sílice-carbono (SBA-15/C) con porcentajes de carbono entre 20 y 40 % y hallaron densidades de grupos sulfónicos de 0.13, 0.30 y $0.38 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ para SBA-15/C con un 20, 30 y 40 % de materia carbonosa respectivamente. Sin embargo, es importante destacar que los materiales con mayor contenido de carbono (30 y 40 %) y de grupos sulfónicos pierden su estructura porosa.

3.3. Incorporación de funcionalidades nitrogenadas

El dopado de los *composites* mesoestructurados sílice-carbono con heteroátomos de nitrógeno se realizó de manera directa a partir del empleo, como precursor de carbono, de un compuesto (pirrol) rico en ese heteroátomo. Como substratos de partida, se seleccionaron dos tipos de sílice mesoestructurada calcinadas, SBA-15 y KIT-6. De entre los precursores de carbono ricos en nitrógeno que se pueden encontrar en la bibliografía, como por ejemplo la melanina, el acetonitrilo, el poliacrilonitrilo, la etilendiamina, la urea o el polipirrol [122], se seleccionó este último debido a su elevado rendimiento en carbono y a la presencia de una gran proporción de átomos de nitrógeno en el material carbonizado. La relativamente elevada presión de vapor del pirrol a temperatura ambiente, posibilita su polimerización oxidativa en fase vapor sobre el substrato síliceo impregnado con un oxidante (FeCl_3). Como resultado, se obtiene el polímero polipirrol, cuya posterior carbonización genera una capa de carbono que recubre la superficie interna de la sílice. Puesto que el contenido de polímero generado se halla en proporción estequiométrica al contenido de oxidante introducido por impregnación, el porcentaje de materia carbonosa puede ser modulado fácilmente a través del ajuste de la cantidad de cloruro de hierro.

Los *composites* sílice-carbono obtenidos siguiendo la presente metodología y carbonizados a dos temperaturas (*i.e.* 500 y 800 °C) presentan

contenidos de $\sim 20 - 25$ % de materia carbonosa, y entre 1.5 % y 4.2 % de nitrógeno. Como consecuencia de la incorporación de la capa de carbono, los materiales experimentaron una reducción moderada de sus propiedades texturales con respecto a la sílice original. No obstante, el hecho de que los valores de área superficial BET ($390 - 510 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) y volumen de poros ($0.6 - 0.8 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$) sean aún elevados para los *composites*, en combinación con la presencia de poros de tamaño uniforme en el rango de los mesoporos (*i.e.* $8 - 11 \text{ nm}$), sugiere la ausencia de una porosidad bloqueada por la materia carbonosa. De hecho, los difractogramas de XRD y las imágenes de TEM evidencian la conservación del ordenamiento estructural característico de la sílice mesoestructurada en los *composites*. A partir de la diferencia entre el tamaño medio de poro de la muestra SBA-15/C carbonizada a $500 \text{ }^\circ\text{C}$ y el correspondiente de la sílice tratada a la misma temperatura, se puede estimar el espesor de la capa de carbono como $\sim 0.7 \text{ nm}$ (equivalente al espesor de dos capas grafénicas). La progresiva reducción del tamaño de poro con el incremento de la temperatura de carbonización ($800 \text{ }^\circ\text{C}$) se puede atribuir a la contracción estructural de la sílice con la temperatura más que a cualquier modificación de la capa de carbono, ya que el contenido en materia carbonosa es similar, independientemente de la temperatura de carbonización.

Al igual que en el resto de *composites* sintetizados, la capa de carbono en los materiales dopados con nitrógeno se encuentra recubriendo homogéneamente los poros de la sílice, como demuestra la ausencia de pico de infrarrojo en la región de los grupos hidroxilo aislados asociados a la sílice ($\sim 3750 \text{ cm}^{-1}$). La evolución de las especies nitrogenadas durante la carbonización se analizó por XPS a través de los espectros N 1s del polipirrol y de los materiales de carbono procedentes de las muestras SBA-15/C tratadas a 500 y $800 \text{ }^\circ\text{C}$ (Figura 12).

Como cabe esperar, la polimerización del pirrol da lugar al polímero polipirrol con funcionalidades de tipo pirrólico (N-5) como única contribución de especies nitrogenadas [58]. Las reacciones de ciclación y condensación que acompañan a la eliminación parcial de nitrógeno durante la carbonización,

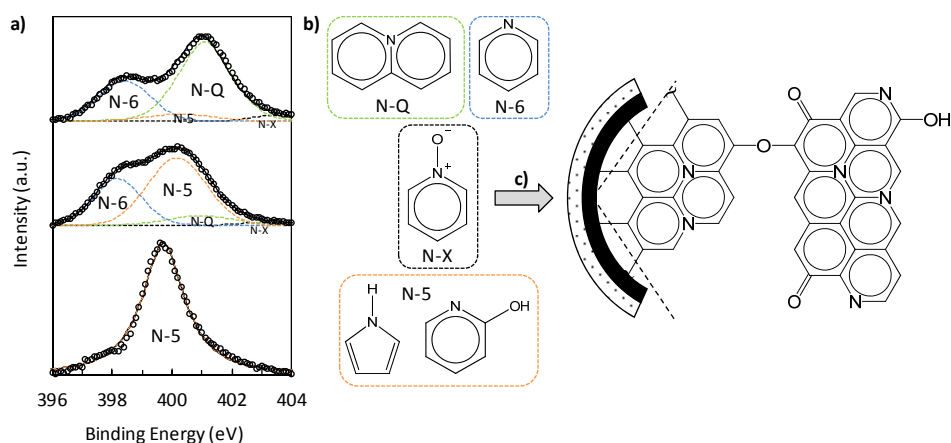


Figura 12. a) Espectros de XPS del nivel N 1s correspondientes al polímero de polipirrol (Ppy) y a los *composites* sílice SBA-15/C dopados con nitrógeno y carbonizados a 500 °C (SCN-500) y a 800 °C (SCN-800). b) Ilustración de las funcionalidades nitrogenadas observadas por XPS, nitrógeno de tipo: pirrólico/piridónico (N-5), piridínico (N-6), cuaternario (N-Q) y N-óxido de piridina (N-X). c) Modelo de la estructura química de la capa de carbono en los *composites*.

provocan la desaparición gradual de las funcionalidades N-5 mediante conversión a grupos nitrogenados de tipo piridínico (N-6) y cuaternario (N-Q) [123, 124]. De este modo, los átomos de nitrógeno asociados a la capa de carbono en los materiales tratados a 800 °C, se hallan fundamentalmente localizados en el interior (N-Q, 60 %) y en la periferia (N-6, 30 %) de las capas gráficas. Por otro lado, la ínfima contribución de las especies de tipo N-óxido de piridina (N-X, ~ 3 %) se puede relacionar con la oxidación de los *composites* por exposición al ambiente.

3.4. Incorporación de funcionalidades de azufre

La introducción de funcionalidades de azufre en la capa de carbono de materiales compuestos mesoestructurados sílice-carbono se realizó de manera análoga al dopado con nitrógeno, *i.e* funcionalización directa utilizando un precursor de carbono rico en azufre. Como precursor rico en

este tipo de heteroátomo se seleccionó el 2-tiofenometanol. Su polímero, el politiofeno, es uno de los polímeros conductores más conocidos y ha sido empleado en multitud de aplicaciones de gran interés, como por ejemplo en sensores, soportes catalíticos, celdas solares o supercondensadores, debido a su elevada conductividad y estabilidad. Sin embargo, pocos estudios hacen referencia a la síntesis de materiales porosos a partir de dicho polímero [61]. Como catalizador de la polimerización se empleó el ácido *para*-toluensulfónico (PTSA), impregnado en la porosidad de la sílice. La posterior infiltración y polimerización del monómero, seguido de su carbonización, generó una capa de carbono rica en azufre sobre la sílice.

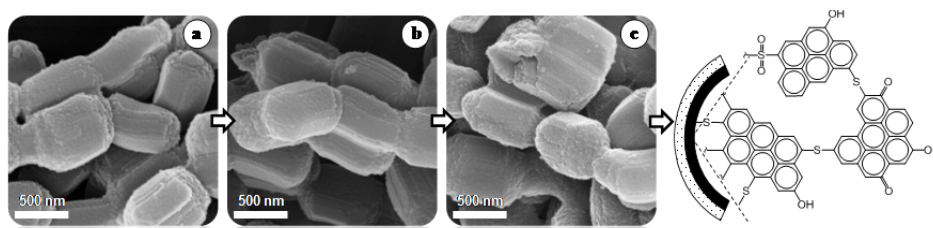


Figura 13. Imágenes de SEM de la sílice SBA-15 (a) y del *composite* SBA-15/C dopado con azufre carbonizado a 500 °C (b) y 800 °C (c). A la derecha se muestra un esquema de la estructura química de la capa de carbono.

Al igual que ocurre en los *composites* mesoestructurados sílice-carbono funcionalizados con nitrógeno, los materiales sintetizados por carbonización de politiofeno están constituidos por una capa de carbono (~ 20 - 25 % de materia carbonosa), con un elevado contenido en azufre (0.9 - 6.1 %), recubriendo la porosidad de la sílice. La incorporación de la materia carbonosa no modifica significativamente las propiedades estructurales de los *composites*, puesto que en todos los casos se preserva la apariencia externa y el tamaño de las partículas de la sílice de partida. Tal observación sugiere que todo el carbono incorporado está exclusivamente localizado en el interior de los poros de la sílice (Figura 13). Los parámetros texturales de área superficial BET, volumen y tamaño de poro, aunque ligeramente menores, son comparables a los de la sílice original, sugiriendo

que el carbono no se encuentra obstruyendo la porosidad de la sílice. Además, las reflexiones de XRD típicas de los materiales ordenados de sílice, se preservan en los materiales compuestos, indicando que no se ha alterado el ordenamiento estructural de los poros.

La naturaleza de las funcionalidades de azufre presentes en la superficie de la capa de carbono se analizaron mediante espectroscopia IR y XPS. A través de la primera se identificaron los picos característicos del polímero en el híbrido sílice-politiofeno, así como funcionalidades oxigenadas de tipo fenol y carbonilo, creadas durante la polimerización oxidativa del precursor y su carbonización. Además, como en los casos anteriores, la desaparición del pico debido a los grupos superficiales silanol una vez formado el *composite*, prueba que el carbono recubre homogéneamente la superficie interna de la sílice. Por su parte, el análisis de XPS de los *composites* carbonizados a 500 °C revela la presencia de puentes sulfuro (-C-S-C-) como única contribución del heteroátomo de azufre, mientras que en el caso de los *composites* tratados a 800 °C, además de estas funcionalidades, existe un pequeño porcentaje adscrito a puentes sulfona (-C-S(O)₂-C-), *c.a.* ~ 4%. De este modo, se puede concluir que la mayoría del azufre incorporado en la capa de carbono de los nanocomposites sintetizados se encuentra formando puentes sulfuro entre capas grafénicas adyacentes.

3.5. Materiales mesoestructurados de carbono funcionalizados con nitrógeno y azufre

La disolución selectiva del esqueleto silíceo en los materiales SBA-15/C dopados con nitrógeno y azufre conduce a la obtención de materiales de carbono mesoporoso nanomoldeados. El análisis de sus características texturales revela valores de área superficial elevados (~ 840 m²·g⁻¹) y una porosidad constituida por mesoporos con un tamaño medio de 4 nm. Además, las imágenes de TEM en combinación con los patrones de difracción de rayos X indican que la mesoestructura típica de la sílice original se retiene en

los materiales de carbono, por lo que la capa de materia carbonosa se encuentra interconectada y uniformemente distribuida en la red porosa. Finalmente, cabe destacar el elevado contenido de heteroátomos detectado en los materiales carbonizados a 800 °C, *i.e.* 6.7 % de N y 3.9 % de S. Esta combinación de propiedades químicas y estructurales hace que estos materiales sean adecuados en áreas tan diversas como: el almacenamiento de energía eléctrica, supercondensadores, catalizadores para la reacción de reducción de oxígeno (ORR), adsorbentes, etc. [26].

4. APLICACIONES

4.1. Adsorción de colorantes

En los últimos años, se ha producido un incremento notable en el empleo de colorantes debido al gran crecimiento experimentado por sectores tan diversos como el textil, agroquímica, detergentes, cemento, pinturas o material de oficina. Puesto que la mayoría de estos colorantes son tóxicos y carcinogénicos, su eliminación de los efluentes acuosos se hace extremadamente necesaria. Existen diversos tratamientos de eliminación de dichos contaminantes, tales como la biodegradación, filtración, oxidación química, adsorción, coagulación/floculación, degradación fotocatalítica, etc. [125]. De todos ellos, el proceso de adsorción en materiales porosos es de los más utilizados por su simplicidad y eficacia, que se encuentra asociada a sus propiedades texturales y estabilidad química y mecánica. Como se comentó en la introducción, si bien numerosos materiales mesoporosos de naturaleza sílicea han sido empleados como adsorbentes [126, 127], la presencia de una capa de carbono con una gran resistencia química y mecánica y fácilmente funcionalizable supone una enorme ventaja. Entre las funcionalidades introducidas en los materiales mesoestructurados sintetizados, los grupos oxigenados de carácter ácido y, en especial, los grupos carboxílicos, resultan de particular interés en aplicaciones relacionadas con la adsorción de

contaminantes o la inmovilización de biomoléculas [117]. Tal comportamiento estriba en la existencia de interacciones electrostáticas entre las moléculas catiónicas o adsorbatos y los grupos funcionales oxigenados que, en medio acuoso neutro o básico, se encuentran desprotonados, y por tanto, cargados negativamente.

En esta sección de la memoria se demuestra el potencial de los materiales oxidados a través de la adsorción de un colorante catiónico, el azul de metileno (MB), sobre el *composite* SBA-15/C oxidado. Para ello, se evaluó tanto la capacidad de adsorción del colorante en condiciones de equilibrio (a través de la isoterma de adsorción) como la cinética del proceso. La cantidad máxima de colorante catiónico adsorbido ($\sim 400 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$) se encuentra entre los mayores valores publicados para materiales mesoporosos, bien sean de naturaleza carbonosa o silíceo, como se puede observar en la Tabla 5.

Tabla 5. Capacidad máxima de adsorción de azul de metileno de diferentes adsorbentes recogidos en la literatura.

Soporte adsorbente	MB adsorbido ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	Referencia
Sílice MCM-41	54	[126]
Sílice MCM-41 funcionalizada con -COOH	113	[128]
Sílice mesoporosa funcionalizada con -COOH	159	[128]
<i>Composite</i> SBA-15/C	217	Este trabajo
Sílice SBA-15	~ 285	Este trabajo y [127]
<i>Composite</i> sílice-carbono funcionalizado con $-\text{SO}_3\text{H}$	252	[129]
Carbono mesoporoso	260	[130]
Carbón activado comercial	< 400	[131]
<i>Composite</i> SBA-15/C oxidado (-COOH)	400	Este trabajo

Desde el punto de vista cinético, se observó la adsorción completa del colorante ($\sim 95 \%$) en los dos primeros minutos para todos los valores de pH analizados. La mayor capacidad de adsorción, lograda pH 10, se debe a la completa desprotonación de los grupos ácidos oxigenados, de modo que pueden actuar como sitios de anclaje para las moléculas cargadas positivamente de MB.

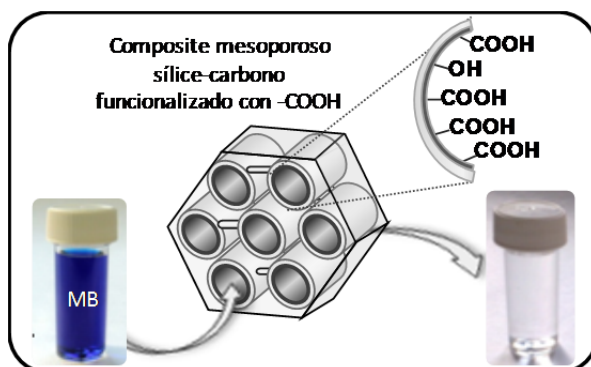


Figura 14. Ilustración del mecanismo de adsorción de azul de metileno (MB) sobre el *composite* SBA-15/C funcionalizado con grupos carboxílicos.

En conclusión, la elevada capacidad de adsorción de azul de metileno por parte del *composite* oxidado se atribuye a la combinación de sus propiedades estructurales y químicas, como se ilustra en la Figura 14. Mientras que las interacciones electrostáticas entre los grupos oxigenados y las moléculas de colorante incrementan la capacidad de adsorción, los mesoporos de tamaño uniforme de ~ 7 nm aseguran la rápida difusión de las moléculas de azul de metileno a lo largo de la estructura porosa.

4.2. Retención de metales pesados

Los metales pesados se encuentran entre los contaminantes más perjudiciales tanto para la salud humana como para el medioambiente. Así, por ejemplo, la exposición crónica al plomo, emitido a la atmósfera por combustión de combustibles fósiles y fundición de minerales con azufre, y al agua por procesos industriales, puede provocar desde anemia, hasta daños cerebrales y problemas en el sistema nervioso y reproductor. Entre las metodologías convencionales para eliminar las especies metálicas disueltas en el agua (ver apartado anterior), la adsorción constituye uno de los procesos más empleados como consecuencia de su simplicidad y bajo coste, en

combinación con la posibilidad de recuperación de las especies metálicas de elevado valor.

Entre los numerosos materiales disponibles para aplicaciones de adsorción de metales, aquellos de naturaleza mesoporosa y elevada área superficial pueden resultar de especial interés al mejorar la difusión de las sustancias. Por ello, se estudió la adsorción de tres metales pesados (zinc, plomo y cobre) sobre la superficie de un material mesoestructurado de sílice (*i.e.* KIT-6), el *composite* sílice-carbono obtenido a partir de la sílice KIT-6 (CKD) y este último oxidado con persulfato amónico (CKD-ox). Como ocurre en la adsorción de colorantes, una gran densidad de grupos oxigenados puede favorecer las interacciones electrostáticas entre las especies metálicas, cargadas positivamente, y los grupos oxigenados desprotonados.

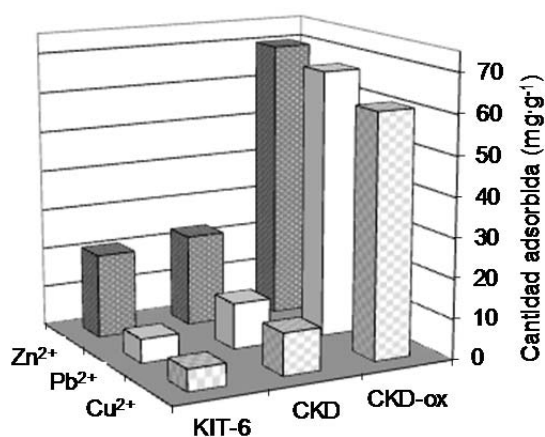


Figura 15. Cantidades de metales pesados retenidos mediante adsorción en la sílice KIT-6 y en sus derivados, el *composite* KIT-6/C (CKD) y éste material funcionalizado con grupos carboxílicos (CKD-ox).

Como se puede observar en la Figura 15, tanto la sílice como el *composite* sin funcionalizar presentan muy bajas capacidades de adsorción de las especies metálicas en medio acuoso neutro. Esto se debe a la escasa interacción de los cationes con la sílice y a la naturaleza hidrofóbica de la superficie carbonosa. Por el contrario, tras el proceso de oxidación, la

capacidad de adsorción del *composite* se ve incrementada sustancialmente. Este incremento en la retención se debe a la presencia de interacciones electrostáticas entre los iones metálicos, cargados positivamente, y las funciones oxigenadas, cargadas negativamente, a pH *c.a.* neutro. De la comparación de las capacidades de retención de los materiales sílice-carbono mesoporoso antes y tras la oxidación, se puede constatar el papel dominante de la química superficial frente a las propiedades estructurales en el proceso de adsorción. Este fenómeno estriba en las interacciones electrostáticas entre los grupos carboxílicos desprotonados y los cationes metálicos.

Las cantidades adsorbidas de Cu^{2+} , Pb^{2+} y Zn^{2+} en la muestra oxidada KIT-6/C son 61, 82 y 87 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ respectivamente. Estos valores son significativamente superiores a los encontrados en la bibliografía para otros materiales porosos funcionalizados, tales como carbones activos funcionalizados con grupos carboxílicos (54 $\text{mg Cu}^{2+}\cdot\text{g}^{-1}$) [132], o materiales de sílice funcionalizados con grupos amino (19 $\text{mg Cu}^{2+}\cdot\text{g}^{-1}$ y 24 $\text{mg Pb}^{2+}\cdot\text{g}^{-1}$) [133] y mercapto (24 $\text{mg Cu}^{2+}\cdot\text{g}^{-1}$, 26 $\text{mg Pb}^{2+}\cdot\text{g}^{-1}$ y 11 $\text{mg Zn}^{2+}\cdot\text{g}^{-1}$) [134].

4.3. Catálisis ácida heterogénea: reacciones de esterificación

Las propiedades estructurales de los *composites* sílice-carbono sulfonados, *i.e.* elevada área superficial BET (hasta $590 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$), alto volumen de poros ($1 - 1.8 \text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$) y una porosidad constituida por mesoporos uniformes de 10 - 29 nm de tamaño medio, en combinación con la elevada densidad de grupos ácidos anclados a la superficie de la capa de carbono (hasta $4 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$), hacen de estos materiales unos candidatos idóneos para su empleo como catalizadores heterogéneos o sólidos ácidos. En este trabajo, se demostró el potencial de los materiales sintetizados como sólidos ácidos en la reacción de esterificación de ácidos orgánicos. La esterificación de ácidos mono- o di-carboxílicos con etanol es un proceso muy utilizado a escala industrial debido a que los ésteres orgánicos obtenidos constituyen

importantes intermedios en la síntesis de plásticos, disolventes, perfumes, medicamentos o productos agropecuarios [135]. Así, por ejemplo, el dietil maleato (DEM) derivado de la esterificación del ácido maleico con etanol, se emplea como aditivo e intermedio de plásticos, pigmentos, productos farmacéuticos y de agricultura [136]. La esterificación de ácidos grasos tiene especial interés tecnológico debido a que los ésteres obtenidos (FAME) constituyen una familia de combustibles no contaminante conocida como biodiésel [137].

Como ácidos o precursores de ácidos orgánicos se seleccionaron un ácido mono-carboxílico, *i.e.* ácido oleico, y dos ácidos di-carboxílicos, el ácido succínico y el anhídrido maleico. La formación del éster mediante la esterificación de los ácidos grasos con etanol en presencia de los *composites* S/C sulfonados como catalizadores tiene lugar según la siguiente figura:

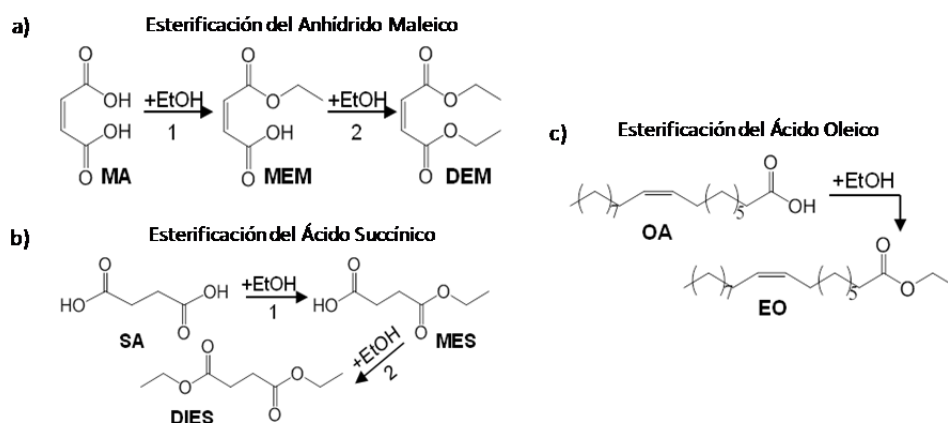


Figura 16. Ilustración de las reacciones de esterificación con etanol de los tres compuestos orgánicos seleccionados en este trabajo. (MA: anhídrido maleico; MEM: monoetil maleato; DEM: dietil maleato; SA: ácido succínico; MES: monoetil succinato; DIES: dietil succinato; OA: ácido oleico; EO: etil oleato).

Como catalizador de referencia, se utilizó una resina polimérica sulfonada macroreticulada de intercambio iónico, Amberlyst-15, comúnmente conocida y empleada en este tipo de reacciones [135]. Las conversiones a ésteres alcanzadas con los sólidos ácidos sintetizados fueron similares a las

obtenidas con el catalizador comercial, con rendimientos de hasta el 80 %, 100 % y 60 % en oleato de etilo, succinato de etilo y maleato de etilo respectivamente. En comparación con la resina, los materiales sulfonados sintetizados presentan menores valores de velocidad inicial de reacción debido a la menor concentración de grupos sulfónicos que contienen (~ 3.5 vs. $6.5 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ para Amberlyst-15). La actividad catalítica intrínseca de todos los materiales se calculó en términos de su TOF (*turnover frequency* o frecuencia de repetición del catalizador), teniendo únicamente en cuenta la fase activa del catalizador ($-\text{SO}_3\text{H}$). Los *composites* sulfonados preparados en este trabajo presentan, para cada una de las tres reacciones de esterificación llevadas a cabo, valores de TOF muy superiores a los correspondientes para el material de referencia. Así, por ejemplo, mientras que el Amberlyst-15 presenta un TOF $\sim 6 \text{ h}^{-1}$ en la esterificación del ácido oleico con etanol, las muestras S/C carbonizadas a $500 \text{ }^\circ\text{C}$ y sulfonadas, quintuplican este valor. Esta elevada actividad intrínseca de los *composites* sulfonados puede deberse a su elevada hidrofiliidad, que facilita la adsorción de moléculas hidrofílicas como el etanol, favoreciendo el acceso de las moléculas de reactivo a los sitios activos del catalizador ($-\text{SO}_3\text{H}$), que se encuentran localizados en mesoporos accesibles (Figura 17) [138].

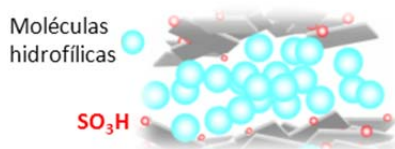


Figura 17. Mecanismo de reacción propuesto sobre la capa de carbono sulfonada de los *composites* S/C.

Además de una elevada actividad catalítica intrínseca, es importante que los catalizadores heterogéneos sintetizados sean selectivos, tolerantes al agua generada durante la reacción de esterificación y reutilizables. Estos requisitos fueron investigados en la reacción de esterificación del anhídrido maleico con etanol, donde la selectividad del proceso es muy importante pues

además del éster dietilmaleato, puede obtenerse el isómero trans, *i.e.* dietilfumarato, considerado una impureza indeseada. Para los tres tipos de *composites* sintetizados, la selectividad del proceso es mayor (> 95 %) que la lograda por el material de referencia (93 %).

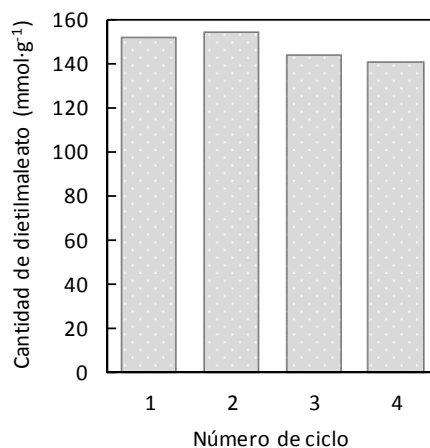


Figura 18. Reutilización del *composite* KIT-6/C carbonizado a 500 °C y sulfonado como catalizador de la reacción de esterificación de anhídrido maleico con etanol.

Finalmente, se demostró la posible reutilización de los catalizadores sintetizados durante al menos cuatro ciclos de esterificación de anhídrido maleico con etanol, en los que se obtuvieron rendimientos de producto constantes (ver Figura 18).

5. CONCLUSIONES

Las principales conclusiones derivadas del análisis de los resultados obtenidos del trabajo realizado en este capítulo son las siguientes:

- Se ha demostrado la viabilidad de la vía de obtención de materiales mesoestructurados compuestos sílice-carbono a partir de la carbonización

del propio surfactante empleado como agente director de la estructura de la sílice.

- El procedimiento se ha verificado con dos tipos de surfactantes: i) un copolímero tribloque no iónico y ii) un surfactante de tipo alquílico catiónico.
 - Se ha elucidado el mecanismo de formación del carbono a partir del surfactante por acción del ácido sulfúrico. Éste promueve reacciones de deshidratación y sulfonación que favorecen los procesos de entrecruzamiento y la formación de estructuras aromáticas.
 - Los *composites* sílice-carbono obtenidos, formados por una fina capa de carbono recubriendo uniformemente la porosidad de la sílice, conservan las características estructurales de la sílice mesoestructurada original (MCM-41, SBA-15 y KIT-6), combinándolas con las propiedades típicas de los materiales de carbono.
- ‡ Se ha desarrollado una nueva vía de obtención de materiales mesoestructurados compuestos sílice-carbono a partir de la carbonización del precursor de carbono 2,3-dihidroxinaftaleno, infiltrado en la porosidad de la sílice.
- El éxito del procedimiento estriba en el empleo de materiales de sílice con una elevada concentración de grupos superficiales silanol. Dichos grupos reaccionan con los grupos hidroxilo del precursor a través de reacciones de condensación, de modo que, tras la carbonización, se genera una capa de carbono que recubre uniformemente la porosidad de la sílice.
 - Los *composites* mesoestructurados sílice-carbono obtenidos han sido funcionalizados con éxito, a través de la modificación de la química superficial de la capa de carbono, mediante tratamientos de oxidación y sulfonación.

- Los *composites* sílice-carbono funcionalizados con grupos oxigenados de carácter ácido mostraron un comportamiento excelente como adsorbentes de especies catiónicas (*i.e.* colorantes y metales pesados), con elevadas capacidades de adsorción (400 mg·g⁻¹ de azul de metileno y 60 - 90 mg·g⁻¹ de Cu²⁺, Pb²⁺ y Zn²⁺) y una rápida cinética de adsorción. Dicho comportamiento se debe a la estructura mesoporosa del material, que facilita la difusión y acceso a los centros activos, y la química superficial de los *composites*, que da lugar a interacciones específicas con las especies a adsorber.
 - La sulfonación de los materiales elaborados ha permitido incorporar un elevado número de grupos sulfónicos en la capa de carbono sin afectar a sus propiedades texturales, gracias a que la sílice actúa como soporte rígido evitando el colapso de la estructura.
 - Se ha demostrado el potencial de los *composites* sulfonados como sólidos ácidos reutilizables en la esterificación de tres ácidos orgánicos, con valores de actividad catalítica intrínseca superiores a los correspondientes para un sólido ácido comercial.
- La utilización como precursores de carbono de compuestos ricos en nitrógeno o azufre (*i.e.* pirrol y tiofeno) ha permitido el dopado directo de la estructura carbonosa con dichos heteroátomos.
- Los *composites* sintetizados según esta estrategia combinan las propiedades texturales de la sílice mesoestructurada (elevada área superficial y porosidad compuesta de mesoporos de 8 - 11 nm), con una capa de carbono con un elevado contenido de nitrógeno (4 %) o azufre (6 %).
 - El nitrógeno se encuentra formando estructuras piridínicas y pirrónicas para bajas temperaturas de carbonización (500 °C), mientras que para altas temperaturas de carbonización (800 °C) las especies nitrogenadas predominantes son N-piridínico y N cuaternario. Por su parte, el azufre se encuentra en forma de

puentes sulfuro entre capas grafénicas adyacentes, independientemente de la temperatura de carbonización.

- La capa de carbono recubre de manera uniforme toda la superficie interna de la sílice, de modo que el *composite* conserva las propiedades estructurales propias de la sílice original.

Adicionalmente, cabe destacar que los materiales de carbono nanomoldeados obtenidos por disolución del esqueleto silíceo presentan una mesoestructura bien definida, con una elevada área superficial y una porosidad formada por mesoporos de ~ 4 nm, en combinación con una gran densidad de funcionalidades nitrogenadas (hasta 6.7 % N) y de azufre (hasta 3.9 % S).

6. Publicaciones

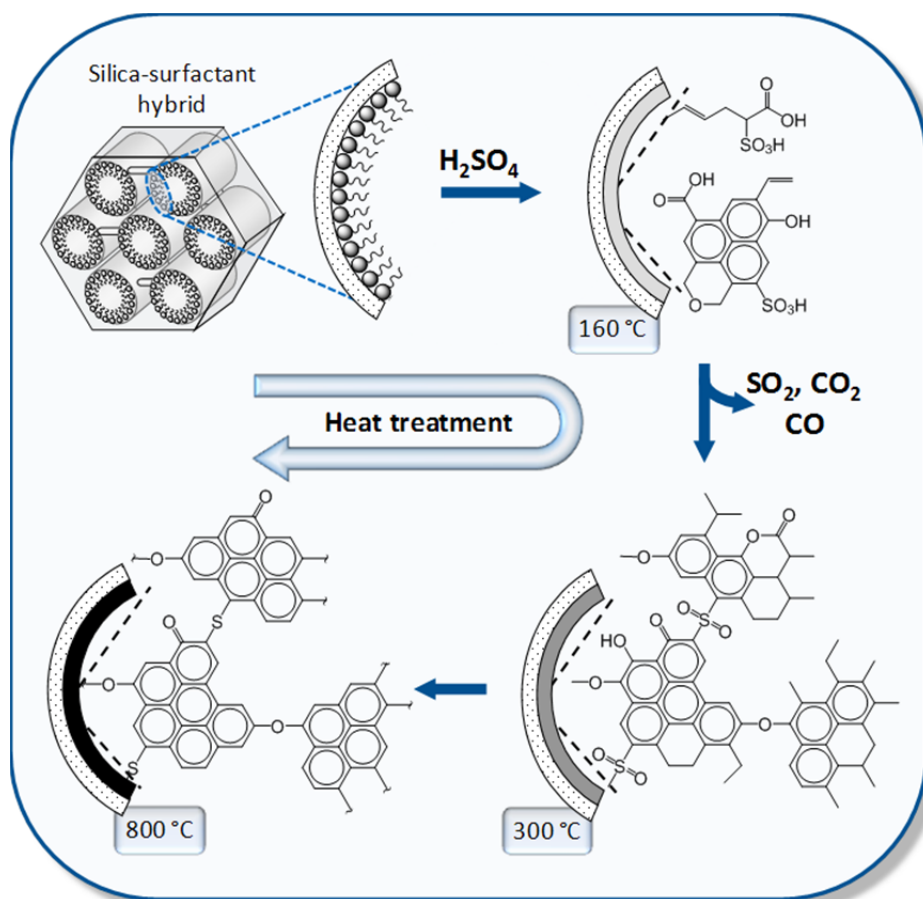
Bloque I

6.1. Artículo I

Mesostructured silica-carbon composites synthesized by employing surfactants as carbon source

Patricia Valle-Vigón, Marta Sevilla and Antonio B. Fuertes*

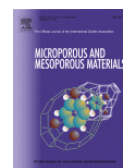
Microporous and Mesoporous Materials 134, 2010, 165-174.





Microporous and Mesoporous Materials

Volume 134, Issue 1 - 3, October 2010, Pages 165 - 174

**Mesostructured silica-carbon composites synthesized by employing surfactants as carbon source**

Patricia Valle-Vigón, Marta Sevilla, Antonio B. Fuertes*

Instituto Nacional del Carbón (CSIC), P.O. Box 73, 33080-Oviedo Spain

ARTICLE INFO

Article history:
Received 14 April 2010
Received in revised form
21 May 2010
Accepted 24 May 2010
Available online 1 June 2010

Keywords:
Silica
Carbon
Composite
Mesoporous

ABSTRACT

A general synthetic route for the fabrication of carbon-silica composites with a carbon layer coating the mesopores of the mesostructured silica is presented. The carbon layer is produced by carbonizing the surfactant employed as structure directing agent in the synthesis of the mesostructured silica materials (MSM). The synthesis of this kind of composites is based on using sulphuric acid to generate a carbon residue from the surfactant molecules confined within the mesopores of the silica. The action of the sulphuric acid takes place *via* dehydration and sulphonation reactions, which promote the formation of aromatic structures and favour cross-linking processes. In order to illustrate this synthetic strategy we selected three mesostructured silica materials prepared with the aid of two types of surfactants: i) oxygen-containing non-ionic triblock PEO-EO-PEO copolymer (Pluronic P-123) used for the synthesis of SBA-15 and KIT-6, and ii) an alkyl ionic surfactant CTAB (cetyltrimethylammonium bromide) used to synthesize MCM-41. The silica-carbon composites prepared have high BET surface areas, large pore volumes and an ordered porosity made up of uniform mesopores.

*Corresponding author. E-mail address: abefu@incar.csic.es (A.B. Fuertes). <http://dx.doi.org/10.1016/j.micromeso.2010.05.022>

1. Introduction

Since researchers belonging to the Mobil Corporation reported the preparation of M41S molecular sieve silica materials (i.e. MCM-41), the synthesis of mesostructured silica materials has generated widespread interest and a large number of procedures for the preparation of different types of such materials has been published [1-3]. The im-

portance of mesostructured silica materials is due to their unique properties: i) a large porosity made up of uniform mesopores in the 2-10 nm range, ii) a well-defined arrangement (2D hexagonal, wormhole, 3D cubic, etc) of the pore network, iii) easy tunability of the morphology, size and porosity of these materials, iv) the fact that the internal pore surface can be easily functionalized by employing a wide variety of organic

moieties which make it possible to tune the surface chemical properties [4, 5]. In addition, these silica materials are very useful as hard templates for the fabrication of mesoporous carbons and other porous organic (polymer) and inorganic (metal oxides) materials [6-9].

However, mesostructured silica materials have certain drawbacks that limit their applicability. They have a poor electronic conductivity and the incorporation of organic surface functionalities entails complex and expensive procedures. Yet the coating of the mesoporous network of silica with a thin layer of carbon could lead to new possibilities for the application of mesostructured materials. A silica-carbon composite with these characteristics would combine the structural properties of silica (*i.e.* uniform mesopores and a well-defined pore arrangement) with those typical of carbon materials, such as a high electronic conductivity and facility to incorporate oxygen functional groups (*i. e.* sulphonic, carbonyl, hydroxyl, carboxylic, etc). In other words, this type of composite combines the textural characteristics of mesostructured silica and the surface and electronic properties characteristic of carbon materials. Two synthetic strategies have been reported for deposition of carbon inside silica pores: i) by means of a CVD process [10] and ii) by attaching organic moieties to the silica surface followed by a carbonization step [11, 12]. By means of the first method it is difficult to ensure a uniform carbon

deposition whereas by the second, the synthetic route is complex and involves numerous steps. What is more it requires the use of expensive organic reagents. A simpler and more cost-effective route to obtain these silica-carbon composites would be to use the surfactant that is employed as structure directing agent in the synthesis of the mesostructured silica as the carbon source. Moreover, since the surfactant molecules completely fill the silica pores, it can be envisaged that this methodology will lead to the formation of a uniform carbon layer over the pores of the silica.

The conversion of surfactant to carbon has been mainly investigated in relation to the synthesis of templated porous carbons. In most of these experiments, the conversion of the surfactant to carbon was carried out with the aid of sulphuric acid. Thus, Kim et al. [13] produced carbon nanotubes by carbonizing the Pluronic P-123 triblock copolymer (PEO-EO-PEO) trapped inside the mesopores of silica with a 2-D hexagonal pore arrangement. Kim et al. [14], Liu et al. [15] and Yan et al. [16] propose the use of the surfactant (Pluronic P-123) confined within the silica pores as precursor for the synthesis of templated mesoporous carbons. Liu et al. [17] have investigated the possibility of modulating the mesopore size *via* the formation of a carbon layer within the pores of the silica. It should be noted that in all previous works, only the non-ionic PEO-EO-PEO triblock copolymer surfac-

tants (mostly Pluronic P-123) were used as carbon source. The employ of sulphuric acid for the generation of carbon from the organic substance is not limited to the surfactants. Thus, the conversion of the sucrose into carbon in presence of sulphuric acid is a procedure commonly employed to fabricate templated mesoporous carbons [18]. A recent example of this methodology has been reported by Devi et al. [19], which described the synthesis of a sulphonated carbonaceous material obtained through the carbonization of a mixture of glycerol and sulphuric acid. However, although the sulphuric acid has been widely employed to prepare carbon materials from a variety of organic substances, its role in the conversion of organic molecules to carbon has hardly been investigated.

In the present work, we carried out a systematic investigation into the fabrication of carbon coated mesostructured silica materials by carbonizing hybrid silica/surfactant materials. This study is not only limited to silica/triblock (PEO-EO-PEO) nanocomposites but also introduces a methodology for fabricating silica-carbon composites by using ionic surfactants as carbon source *i.e.* n-alkyltrimethylammonium halides (CTAB). This synthetic method has been used to fabricate a variety of silica-carbon composites based on the PEO-EO-PEO triblock surfactant Pluronic P-123 (SBA-15/C and KIT-6/C) and on cationic alkyl surfactant CTAB (MCM-41/C). The mechanism *via* which

carbon is formed from these surfactants was also investigated.

2. Experimental

2.1. Preparation of hybrid silica/surfactant materials

2.1.1 KIT-6/P-123.

This hybrid silica/surfactant material was prepared as described by Kleitz et al. [20] by using a non-ionic oligomeric alkyl-ethylene oxide surfactant as structure-directing agent, *i.e.* Pluronic P-123. 2.4 g of Pluronic P-123 (Aldrich) was dissolved in 66.4 g of water and 22.9 g HCl 2 M. Once the surfactant had dissolved, 2.4 g n-butanol (Aldrich, >99.4 %) was added, the mixture then being maintained under stirring at 35 °C for 1 h. Then, 5.16 g of tetraethyl orthosilicate (TEOS, Aldrich, 98 %) was added and the resulting mixture was kept under stirring for 24 h at 35°C, and subsequently heated under static conditions for 24 h at 130 °C. The solid product obtained was separated by centrifugation, washed with distilled water and ethanol, and dried at 100 °C

2.1.2. SBA-15/P-123.

This hybrid composite was synthesised, under acid pH, as reported by Zhao et al. [21]. In a typical synthesis, the silica source (TEOS) was added to an aqueous solution containing HCl and surfactant (starting mol ratio: TEOS/surfactant/HCl/H₂O = 1/0.017/5.7/193). The mixture was then magnetically stirred until the TEOS was

well-dispersed. Next, it was placed in a closed Teflon vessel and stirred for 20 h at 35 °C and allowed to age at a temperature of 135°C. The solid product was recovered as before.

2.1.3. MCM-41/CTAB.

The synthesis of this hybrid material was performed as explained by Grün et al. [22]. 2 g of CTAB (Aldrich, 95 %) was dissolved in 100 g water and 7.6 g of aqueous ammonia (25 wt %). While being stirred, 8 g of TEOS was added slowly to the solution for a period of 15 min. The mixture was then stirred for 1 h and transferred to a Teflon autoclave and maintained at 105 °C for 7 days. The solid product was recovered by means of the procedure outlined above.

2.2. Synthesis of the silica-carbon composites

The silica-carbon composites were prepared from the hybrid silica/surfactant samples with the aid of sulphuric acid. 1 g of hybrid silica/surfactant material was dispersed, under stirring for 1 hour, in a mixture of 10 g water and around 0.2 g of H₂SO₄ (Prolabo, 98 wt %). This dispersion was heat-treated in air at 100°C for 6 h and then at 160°C for around 12 h. Next, the resulting black solid was heated under a nitrogen flow up to 800 °C for 1 h (Heating rate: 3 °C/min). In the case of the hybrid samples which contained alkyl surfactants (*i.e.* CTAB), prior to treatment with sulphuric acid, the material

was oxidized with a solution of H₂O₂ (Prolabo, 30 wt %) for 15 h. The oxidation step was introduced in order to create oxygen functional groups that favour the action of sulphuric acid *via* dehydration reactions. The silica-carbon samples were denoted as X/C where X=KIT-6, SBA-15 or MCM-41 depending on the type of mesostructured silica material. Porous carbon materials were obtained by removing the silica from the silica-carbon composites with HF (Prolabo, 48 wt %). Obviously, the dissolution of the silica framework indicates that the formed carbon layer has a certain porosity that permits the diffusion of the etching agent up to the silica walls. These carbon samples are denoted as C-(X) where X=KIT-6, SBA-15 or MCM-41.

2.3 Characterisation of the materials

Small and wide angle X-ray diffraction (XRD) patterns were obtained on a Siemens D5000 instrument operating at 40 kV and 20 mA and using CuK α radiation ($\lambda=0.15406$ nm). Nitrogen sorption isotherms were performed at -196°C on a Micromeritics ASAP 2020 volumetric adsorption system. The BET surface area was deduced from the analysis of isotherm in the relative pressure range of 0.04–0.20. The volume was calculated from the amount adsorbed at a relative pressure of 0.99. The mesopore volume and external surface area were estimated by using the α_s -plot method. The reference adsorption data employed for

the as analysis of the silica and carbon samples correspond to a macroporous silica sample [23] and a non-graphitised carbon black sample [24], respectively. The pore size distributions (PSD) were performed by applying the Kruk–Jaroniec–Sayari (KJS) method to the adsorption branch [25]. Transmission electron micrographs (TEM) were taken on a JEOL (JEM-2000 EX II) microscope operating at 160 kV. Diffuse reflectance Fourier-Transform Infrared (FT-IR) spectra of the materials were recorded on a Nicolet Magna-IR 560 spectrometer fitted with a diffuse reflection attachment. The percentage of carbon in the composites was deduced by thermogravimetric analysis which was performed on a CI Electronics system. In a typical experiment, a small amount of composite was heated up to 800°C (5 °C/min) in an

air stream and the carbon content was deduced from the weight loss that occurs in the 450–600°C range. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) was carried out on a Specs spectrometer, using MgK α (1253.6 eV) radiation from a double anode at 50 w. Binding energies for the high-resolution spectra were calibrated by setting C 1s to 284.6 eV. Temperature programmed desorption (TPD) experiments were performed in a chemisorption analyzer (Micromeritics, Autochem II) by heating the samples up to 1000°C under an argon flow at a rate of 10 °C/min and recording the amounts of CO and CO₂ with a mass spectrometer (OmniStar 3000). The Raman spectra were recorded on a Horiva (LabRam HR-800) spectrometer. The source of radiation was a laser operating at a wavelength of 514 nm and a power of 25 mW.

Table 1. Structural parameters of the silica samples (calcined at 550°C) and silica-carbon composites (carbonized at 800°C).

Sample	Carbon (wt %)	S_{BET} ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	V_p ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$) ^a	Pore size (nm) ^b	α_s -plot results		a (nm) ^e
					V_m ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$) ^c	S_{ext} ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) ^d	
KIT-6	-	730	1.3	10.4 (0.4)	1.3	55	23.7
KIT-6/C	10	520	1.0	9.4 (0.6)	0.91	19	23.2
SBA-15	-	640	1.22	9.7 (0.9)	1.08	73	11.1
SBA-15/C	13	460	0.78	8.8 (1.8)	0.95	44	11.0
MCM-41		960	0.82	3.2 (0.1)	0.77	20	4.7
MCM-41/C	10	710	0.58	2.9 (0.2)	0.52	15	4.5

^a Pore volume determined at $p/p_0=0.99$;

^b Maximum of the pore size distribution. The Full Width at Half Maximum (in nm) of the pore size distribution is given in parentheses;

^c Pore volume of structural mesopores;

^d External surface area;

^e Unit cell parameter, a (KIT-6 or KIT-6/C) = $6^{1/2}d_{211}$, a (SBA-15/MCM-41 or SBA-15-C/MCM-41-C) = $2 \times 3^{-1/2}d_{100}$.

3. Results and Discussion

3.1. Structural characteristics of the silica-carbon composites

The percentages of carbon in the silica-carbon composites are in the 10-13 wt % range depending on the type of silica-carbon composite (see Table 1). These amounts of carbon can easily be increased by employing weight ratios (sulphuric acid/hybrid sample) larger

than 0.2. However, a large amount of carbon leads to a notable reduction of the composite's textural properties (BET surface area, pore volume and pore size), which is incompatible with our objective of producing silica-carbon materials that retain most of the structural properties typical of mesostructured silica. The physical properties of the mesostructured silica samples and their corresponding silica-carbon composites are summarized in Table 1.

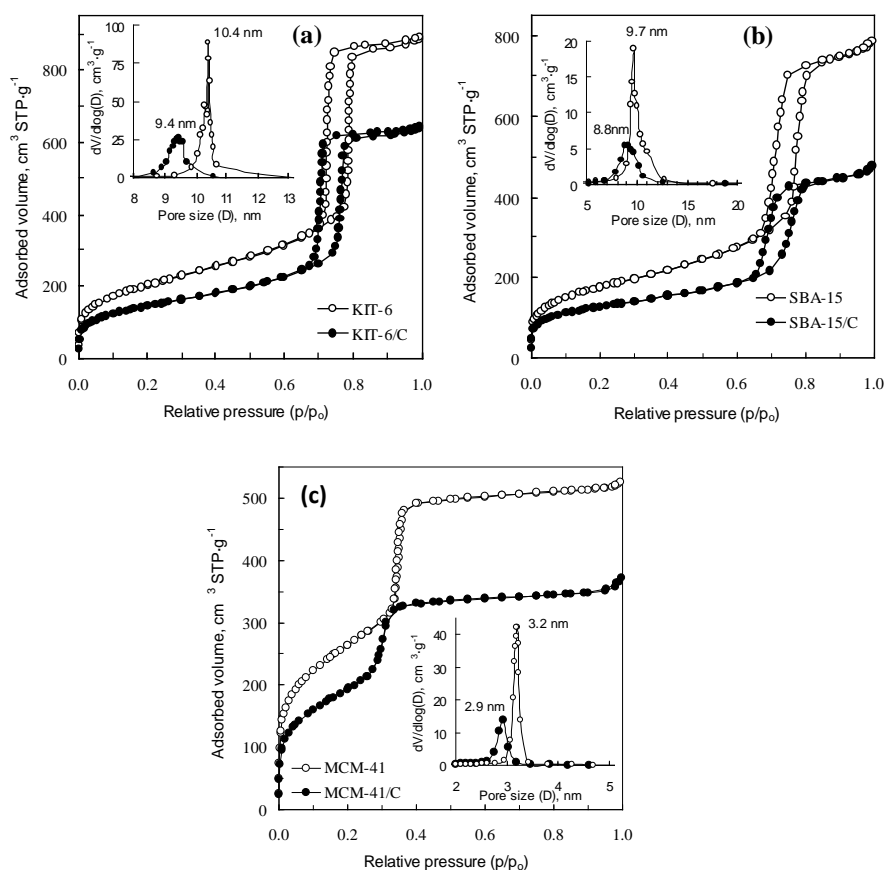


Figure 1. Nitrogen sorption isotherms and pore size distributions (insets) of the silica and silica-carbon composites. (a) KIT-6 and KIT-6/C, (b) SBA-15 and SBA-15/C and (c) MCM-41 and MCM-41/C.

Figure 1 presents a comparison of the nitrogen sorption isotherms and pore size distributions (Insets) obtained for the silica and silica/carbon samples. The silica-carbon samples show, in relation to the MSM (i.e. KIT-6, SBA-15 and MCM-41), a moderate reduction in BET surface area, pore volume and pore size. This leads to confirm that the textural properties of the composites are comparable to those of MSM.

The incorporation of carbon does not affect the structural order of the silica-carbon composites in relation to that of

the MSM samples. This can be deduced from the XRD patterns shown in Figure 2, which present a comparison of the low-angle X-ray diffraction patterns of the calcined silica and their corresponding silica-carbon composites. Thus, like the parent calcined silica samples, the silica carbon composites KIT-6/C, SBA-15/C and MCM-41/C display well-resolved XRD peaks, which are assigned to the reflections characteristic of the 3D cubic $Ia3d$ silica mesostructure (Fig. 2a) and 2D $p6mm$ hexagonal silica mesostructure (Fig. 2b and 2c).

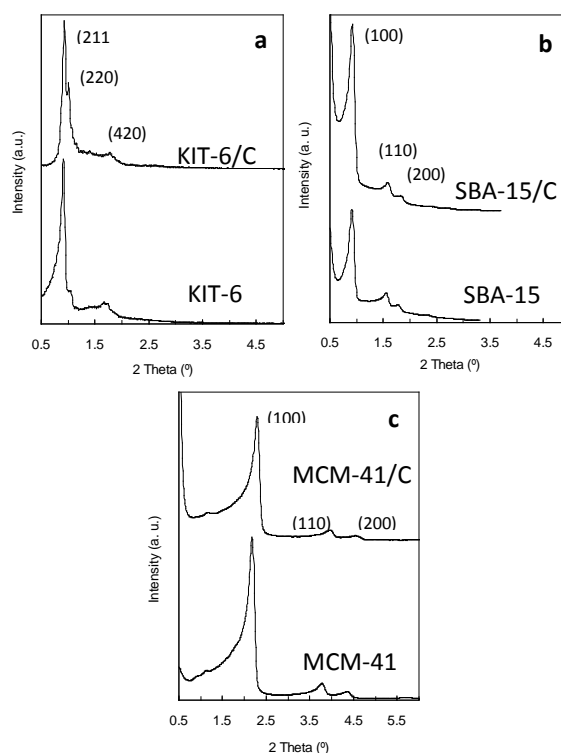


Figure 2. XRD patterns in the low-angle region of the mesostructured silica materials and the corresponding silica-carbon composites. (a) KIT-6 and KIT-6/C; (b) SBA-15 and SBA-15/C; (c) MCM-41 and MCM-41/C.

TEM images corresponding to the silica-carbon composites are shown in Figure 3. These clearly show that the structural order characteristic of the parent MSM is retained in the carbon-silica composites. The unit cell parameters, deduced from the XRD pattern, are listed in Table 1. In comparison with the silica samples calcined at 550°C, the silica-carbon composites obtained after heat treatment at 800°C show slightly smaller cell parameters, indicating that some structural shrinkage has taken place during the synthesis of the silica-carbon

composites. This is due to the use of a high carbonization temperature (800°C), as confirmed by the fact that the cell parameter of KIT-6 silica calcined at 800°C is 22.3 nm, which is smaller than that of the sample calcined at 550°C (23.7 nm). Interestingly, the cell parameter for the KIT-6/C composite (23.2 nm) is larger than that of KIT-6 calcined at 800°C (22.3 nm). This suggests that the carbon layer formed acts as a rigid support which limits the extent of structural shrinkage.

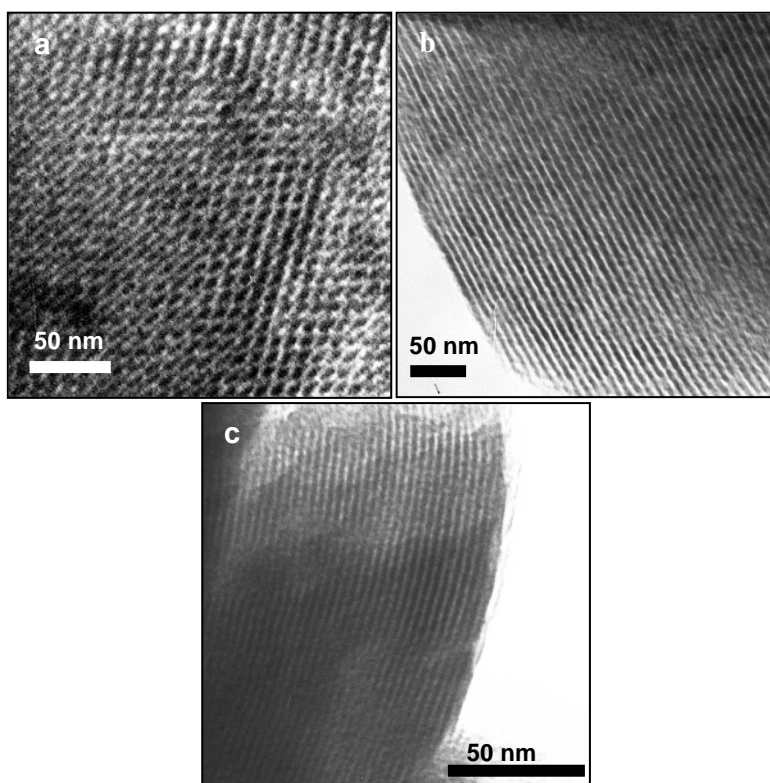


Figure 3. TEM images of the silica-carbon composites. (a) KIT-6/C, (b) SBA-15/C and (c) MCM-41/C.

Mesoporous carbon materials can be obtained by dissolving the silica skeleton in the silica-carbon composites. The nitrogen sorption isotherms and pore size distributions (insets) are presented in Figures 4a-c. The textural data for these templated carbons are listed in Table 2. The results show that these carbons have large specific surface areas and that their porosity is predominantly made up of mesopores. What is more, these carbons retain their mesoporous structural order to some extent, as de-

duced by the fact that the low-angle range XRD patterns for these samples exhibit a broad peak at $2\theta < 2.5^\circ$ (see Figure 4d). The mesoporous structure of these carbons indicates that the carbon in the silica-carbon composites is interconnected and it is uniformly distributed within the pore network. Interestingly, a mesoporous carbon is obtained from the MCM-41/CTAB hybrid material in spite of the fact that the mesopores of this type of silica are not interconnected. An explanation for this could be that the

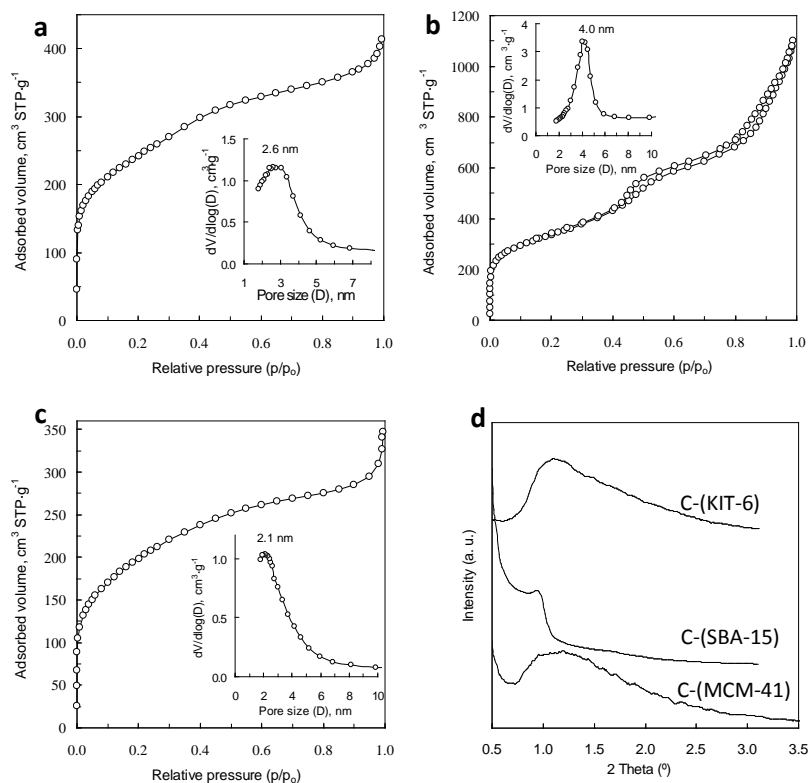


Figure 4. (a-c) Nitrogen sorption isotherms and pore size distributions (Insets) of the carbons obtained from the surfactant-based silica-carbon composites: (a) C-(KIT-6), (b) C-(SBA-15), (c) C-(MCM-41). (d) XRD patterns in the low-angle region of the surfactant-based mesoporous carbons.

Table 2. Structural properties of the mesoporous carbons obtained from the silica-carbon composites

Sample	S_{BET} , ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	V_p , ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$) ^a	Pore size, (nm) ^b
C-(KIT-6)	860	0.64	2.6
C-(SBA-15)	1200	1.7	4.0
C-(MCM-41)	715	0.54	2.1

^a Pore volume determined at $p/p_0=0.99$.

^b Maximum of the pore size distribution.

carbon produced from the CTAB molecules situated outside the silica particles acts as a linker between the carbon clusters.

3.2. Chemical properties of the silica-carbon composites

The chemical nature of the carbon generated by the decomposition of the surfactant was examined by means of Raman and infrared spectroscopy. As a representative example, Figure S1 (see Supporting Information) shows the Raman spectrum obtained for the KIT-6/C sample. It contains two characteristic bands at 1350 cm^{-1} (D-band) and 1600 cm^{-1} (G-band) which are associated to the amorphous carbon and the graphene sheets respectively. A comparison of the FT-IR spectra for the hybrid silica-surfactant, silica-carbon composites and the calcined silica samples derived from KIT-6 and MCM-41 is shown in Figure 5a and 5b, respectively. The FT-IR spectra for the hybrid silica/surfactant composites exhibit two types of bands: a) bands associated to the alkyl chains of the surfactant at $2800 - 3000 \text{ cm}^{-1}$ and

1490 cm^{-1} , which can be assigned to the stretching and bending vibration modes of C-H bonds [26, 27] and b) bands associated to silica groups at $1000 - 1300 \text{ cm}^{-1}$ and $\sim 800 \text{ cm}^{-1}$ corresponding to asymmetric and symmetric stretching vibrations of the Si-O-Si framework and a broad band at $2600 - 3800 \text{ cm}^{-1}$ caused by the O-H stretching of H bonded O-H [28-30]. The silica-carbon composites do

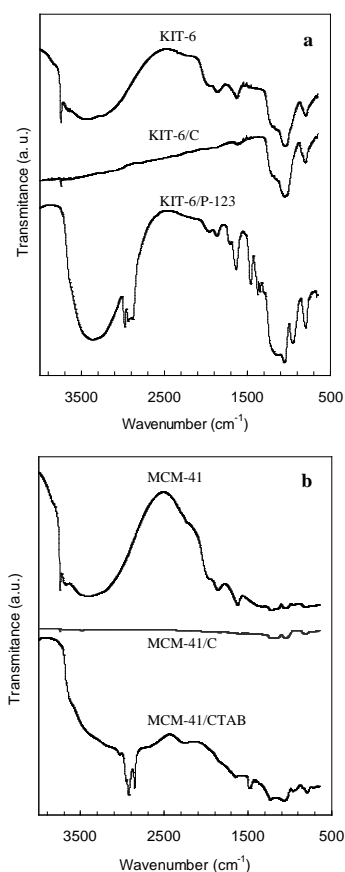


Figure 5. FTIR spectra of the hybrid silica/surfactant, silica-carbon and calcined silica for the materials derived from: (a) KIT-6 and (b) MCM-41.

not show any IR band associated to the silanol groups ($2600\text{--}3800\text{ cm}^{-1}$ range). Moreover, when the carbon layer in the silica-carbon composites is removed (by calcination in air), the broad IR band associated to the silanol groups re-emerges in the resulting silica samples. These silica samples show a sharp peak at 3750 cm^{-1} due to the stretching modes of isolated OH groups. The above results suggest that the silica surface is completely coated by the carbon layer in the silica-carbon composites.

X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) was used to characterize the oxygen functionalities associated to carbon which are present on the carbon layer of the silica-carbon composites. As a representative example, Figure 6 shows the C 1s and O 1s core-level spectra of the SBA-15/C composite and the peak fittings of the C 1s and O 1s envelopes.

Four peaks can be identified in the C 1s spectrum represented in Figure 6a. The two peaks at lower binding energies correspond to the carbon which is not attached to oxygen (dashed line), whereas the other two peaks at higher binding energies are attributed to carbon bonded to oxygen (solid line). Thus, the peak at 284.4 eV corresponds to C=C, the peak at 285.3 eV to C-C/C-H_x, the peak at 286.1 eV to -C-OR in the hydroxyl groups or ethers and the last one at 289.0 eV to -COO in the carboxylic groups, esters or lactones [31, 32]. The O 1s spectrum confirms the presence of these oxygenated groups. Thus, as shown in Figure 6b, the peak corresponding to oxygen atoms in the carboxyl groups, esters or lactones is identified at 532.3 eV (dashed line). In addition, the peak at 533.7 eV (solid line) can be attributed to oxygen atoms in hydroxyl groups or ethers [32-34].

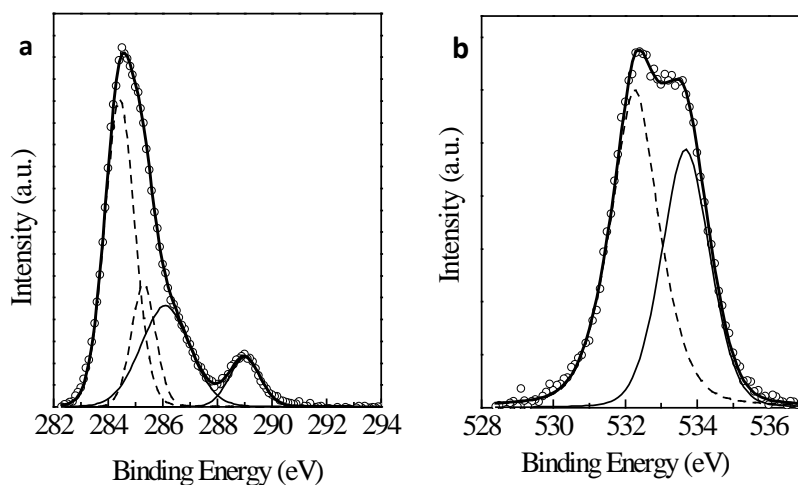


Figure 6. (a) C 1s and (b) O 1s core level spectra of the composite SBA-15/C.

3.3. Mechanism of formation of carbon from the surfactants

The surfactant molecules contained in the as-synthesized silica samples had completely decomposed into gaseous species during pyrolysis (no carbon residue was detected), as demonstrated by the thermogravimetric analysis shown in Figure S2a (see Supporting Information) for the MCM-41 and SBA-15 samples. In contrast, for the hybrid silica-surfactant materials previously treated with H_2SO_4 , an important fraction of surfactant was transformed into carbon during pyrolysis (~ 20 wt %). This is illustrated by the thermograms in Figure S2b (see Supporting Information). These results clearly demonstrate that the sulphuric acid plays a crucial role in generating carbon from the surfactants.

In order to elucidate the role of the sulphuric acid in the formation of the carbonaceous material, we examined the chemical characteristics of materials obtained at several stages of the synthesis process. Thus, the functionalities present in the organic materials (the silica was removed using HF) derived from MCM-41 and SBA-15 after treatment with sulphuric acid at 160°C and carbonization at 300°C were examined by infrared spectroscopy (Figure 7). The FT-IR spectra reveal the presence of sulphonic groups ($-\text{SO}_3\text{H}$) in these samples. Indeed, the bands at 780 cm^{-1} are assigned to S–O stretching vibrations, whereas the sharp peaks at 1040 cm^{-1} are associated to symmetric S=O

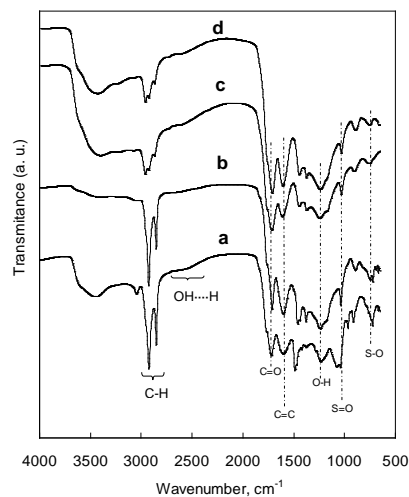


Figure 7. FT-IR spectra corresponding to the carbonaceous samples obtained from the hybrid materials (Silica/Surfactant) treated with H_2SO_4 up to 160°C and 300°C . (a) MCM-41/CTAB at 160°C , (b) MCM-41/CTAB at 300°C , (c) SBA-15/P-123 at 160°C , (d) SBA-15/P-123 at 300°C .

stretching vibrations [35, 36]. Also significant is the broad band at $2450\text{--}2700\text{ cm}^{-1}$, which is assigned to an overtone of the bending mode of $\text{OH} \cdots \text{O}$ linked by a strong hydrogen bond, suggesting that some $-\text{SO}_3\text{H}$ groups are contiguous [37]. These spectra also show other bands that are assigned to C=O stretching (1730 cm^{-1}), C=C stretching (1630 cm^{-1}), O-H bending (1250 cm^{-1}) and C-H stretching and bending vibrations ($2800\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ and 1460 cm^{-1}) associated to alkyl residues from the surfactants (CTAB and P-123) [38]. The presence of C=C linkages suggests that parallel to the sulphonation of the surfactant molecules, a dehydration process occurs.

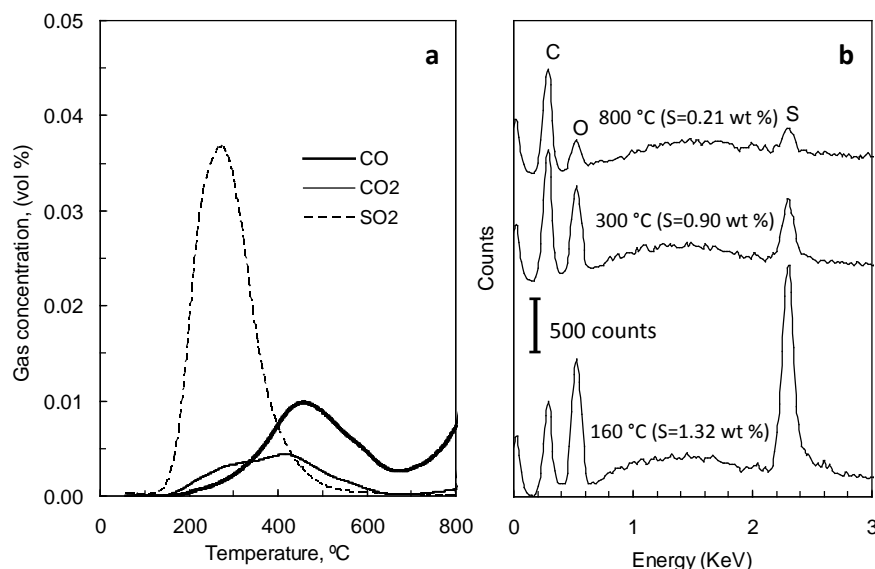


Figure 8. (a) Variation of the concentration of evolved gases (TPD experiment) during the thermal treatment under nitrogen (Heating rate: 5 °C/min) of the SBA-15/P-123 sample treated in air at 160°C (15 h) in the presence of H₂SO₄. (b) Energy-dispersive X-ray (EDX) spectra corresponding to the carbonaceous samples obtained from the MCM-41/CTAB hybrid material treated with H₂SO₄ up to 160°C, 300°C and 800°C.

The sulphonic groups that are fixed during the sulphuric acid treatment at 160°C decompose during carbonization. This was deduced from the temperature-programmed desorption (TPD) experiments on the sulphonated silica/surfactant samples (in H₂SO₄ at 160°C). A pronounced release of SO₂ can be seen in the 200-400°C range (maximum at ~ 280°C), which can be ascribed to the decomposition of the unreacted sulphuric acid (H₂SO₄ → H₂O + SO₃) and most of the -SO₃H groups. As an example, the TPD curves of SO₂, CO and CO₂ for the SBA-15/P-123 sample which was treated with sulphuric acid (160°C) are

shown in Figure 8a. The peaks corresponding to CO and CO₂ show that, as the sulphuric acid and sulphonic groups decompose, the carbonaceous material is partially gasified due to its oxidation by the *in situ* produced SO₃ (SO₃ + C → SO₂ + CO/CO₂) and also due to the decomposition of oxygen groups as the temperature increases. However, not all the fixed sulphur is released during the carbonization step. This is evidenced by the energy-dispersive X-ray spectra obtained for the H₂SO₄-treated MCM-41/CTAB-based materials (Figure 8b). These reveal: a) a reduction of the sulphur content in the carbonaceous

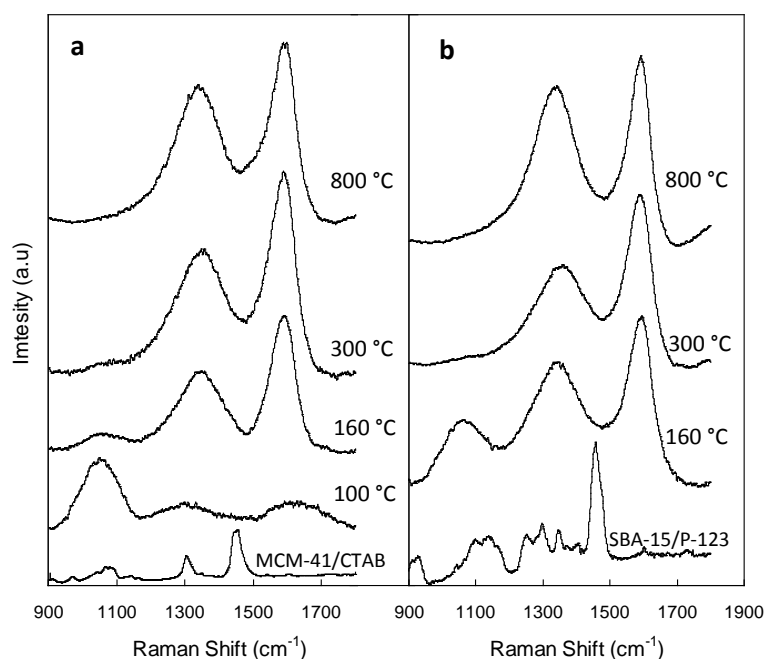


Figure 9. Raman spectra of the samples collected at different stages of the carbonization process corresponding to the samples based on the (a) MCM-41 and (b) SBA-15 materials.

material as the temperature increases and b) that a small amount of sulphur remains in the carbonaceous material after carbonization at 800 °C ($S = 0.2$ wt %). This type of sulphur is probably associated to highly stable sulphur functionalities in the form of sulphide bridges ($-S-$), as was observed in the pyrolysed sulphonated styrene-divinylbenzene copolymer [39].

Raman spectroscopy was applied to the samples obtained at several stages of the carbonization in order to acquire information about the evolution of the chemical nature of the carbonaceous material. The Raman spectra for the MCM-41 and SBA-15 based materials are

represented in Figure 9. The spectra for the as-synthesized silica/surfactant samples (*i.e.* MCM-41/CTAB and SBA-15/P-123) exhibit several peaks associated to the alkyl chains and ether groups (SBA-15/P-123) of the surfactant molecules confined within the pores of the silica [38]. The spectrum corresponding to the MCM-41/CTAB sample which was impregnated with H_2SO_4 and treated at 100 °C exhibits three broad bands; a strong band centered at ~ 1150 cm^{-1} and two weak bands at ~ 1300 cm^{-1} and ~ 1600 cm^{-1} . A comparison of both spectra (MCM-41/CTAB vs. MCM-41/CTAB/100 °C) suggests that deep chemical changes have occurred

even for a temperature treatment as low as 100°C. The band centered at 1150 cm⁻¹ can be assigned to the sulphonic groups [38]. The other two weak bands are typical of carbon materials and their presence indicates that, as consequence of the action of the sulphuric acid, the alkyl chains of the surfactant are converted to a carbonaceous material at temperatures as low as 100°C. As the temperature of the treatment increases, the intensity of the 1150 cm⁻¹ band (sulphonic groups) decreases and it completely disappears in the case of the sample obtained at 300°C. In contrast, the intensity of the other bands associated to carbon increases, indicating the generation of carbonaceous material. Thus, the product obtained at 300°C exhibits two well-developed bands at around 1360 (D-mode) and 1587 (G-mode) cm⁻¹, which reveal the presence of C sp² atoms in benzene or condensed benzene rings of amorphous (partially hydrogenated) carbon and aromatic carbon clusters [40]. This spectrum is similar to that obtained for the samples carbonized at 800°C, which suggests that the sample carbonized at 300°C contains well-developed carbonaceous clusters. These clusters are combined with alkyl chains that contain abundant functional groups, as evidenced by the FT-IR spectra (see Figure 7). The above results are corroborated by the XRD patterns corresponding to the silica (MCM-41)-carbon compo-

sites obtained at 300°C and 800°C (see Figure S3 in Supporting Information). These patterns exhibit a well-defined broad (002) diffraction peak (2θ~10°-30°) attributable to amorphous carbon composed of randomly oriented carbon sheets.

The experiments described clearly show that sulphuric acid is essential for the generating carbon residue from surfactant molecules. From a mechanistic point of view, the above results suggest that sulphuric acid is involved in two types of process: dehydration reactions and the formation of sulphonic groups, both of which occur at low temperature (160°C) and play an important role in the formation of carbonaceous residue. Thus, whereas dehydration reactions favour aromatization, sulphonation increases the carbonization yield due to cross-linking processes resulting from the formation of sulphide bridges between adjacent phenyl rings. On the basis of the previous results, Figure 10 provides a schematic illustration of the formation of carbonaceous material via the sulphonation of the alkyl chains of surfactant molecules confined within the mesopores of the silica. Finally, we want to point out that in our opinion, the role of sulphuric acid in the formation of carbon from a variety of organic substances such the mentioned sucrose or glycerol, will be similar to that described here in relation to the surfactants.

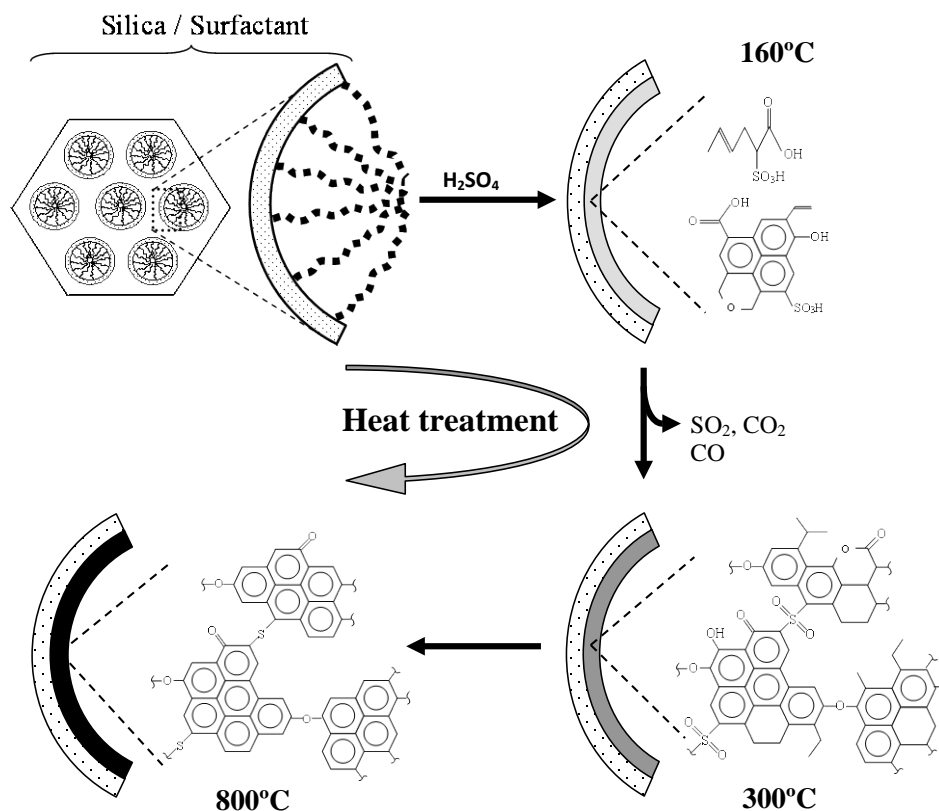


Figure 10. Schematic illustration of the transformation of the silica-associated surfactant molecules into carbon with the aid of sulphuric acid.

4. Conclusions

In summary, we have reported a synthetic procedure for the fabrication of silica-carbon composites consisting of mesoporous silica materials, whose porosity is coated with carbon. The synthetic strategy employs as carbon source the surfactant molecules that are used as structure-directing agents in the synthesis of the mesostructured silica. This procedure has been applied to two types

of surfactants: a) an alkyl ionic surfactant (cetyltrimethylammonium bromide: CTAB) and (b) an oxygen-containing non-ionic triblock PEO-EO-PEO copolymer (Pluronic P-123). These surfactants were used for the synthesis of three types of silica materials, *i.e.* MCM-41 (CTAB), KIT-6 (P-123) and SBA-15 (P-123). The silica-carbon composites retain the structural order characteristic of mesostructured silica materials, and they exhibit a large specific surface area

and a porosity made up of uniform and wide mesopores. The onset of the conversion of the surfactant to carbon is achieved at low temperatures (*i.e.* 160 °C) by means of sulphuric acid, which is essential for generating a carbonaceous residue from the surfactant molecules. The action of the sulphuric acid takes place *via* dehydration and sulphonation reactions, which promote the formation of aromatic structures and favour cross-linking processes. The present approach provides an easy route for synthesising mesoporous silica-carbon composites that combine the structural properties of mesostructured silica materials (wide, uniform and ordered mesoporosity) with the properties that are typical of carbon materials.

Acknowledgments. The financial support for this research work provided by the Spanish MCyT (MAT2008-00407) is gratefully acknowledged. P. V-V. and M. S. thank the Spanish MCyT for the award of a grant (JAE-Predoc) and a Postdoctoral Mobility contract, respectively.

References

- [1] A. Corma, Chem. Rev. 97 (1997) 2373.
- [2] G. Øye, W. R. Glomm, T. Vrålstad, S. Volden, H. Magnusson, M. Stöcker, J. Sjöblom, Adv. Colloid Interf. Sci. 123 (2006) 17.
- [3] Y. Wan, D. Y. Zhao, Chem. Rev. 107 (2007) 2822.
- [4] F. Hoffmann, M. Cornelius, J. Morell, M. Fröba, Angew. Chem. Int. Ed. 45 (2006) 3216.
- [5] Q. Yang, J. Liu, L. Zhang, C. Li, J. Mater. Chem. 19 (2009) 1945.
- [6] H. Yang, D. Y. Zhao, J. Mater. Chem. 15 (2005) 1217.
- [7] A-H. Lu, F. Schüth, Adv. Mater. 18 (2006) 1793.
- [8] T. Valdes-Solis, A.B. Fuertes, Mater. Res. Bull. 41 (2006) 2187.
- [9] C. Liang, Z. Li, S. Dai, Angew. Chem. Int. Ed. 47 (2008) 3696.
- [10] Y. Zhang, F. L-Y. Lam, X. Hu Z. Yan, Chem. Commun. (2008) 5131.
- [11] J. Pang, V. T. John, D. A. Loy, Z. Yang, Y. Lu, Adv Mater., 17 (2005) 704.
- [12] H. Nishihara, Y. Fukura, K. Inde, K. Tsuji, M. Takeuchi, T. Kyotani, Carbon 46 (2008) 48.
- [13] S-S. Kim, D-K. Lee, J. Shah, T. J. Pinnavaia, Chem. Commun. (2003) 1436.
- [14] J. Kim, J. Lee, T. Hyeon, Carbon 42 (2004) 2711.
- [15] X. Liu, F. Chang, L. Xu, Y. Yang, Y. He, Z. Liu, Carbon 44 (2006) 184.
- [16] X. Yan, H. Song, X. Chen, J. Mater. Chem. 19 (2009) 4491.
- [17] X. Liu, F. Chang, L. Xu, Y. Yang, P. Tian, L. Qu, Z. Liu, Microp. Mesop. Mater. 79 (2005) 269.
- [18] S. Jun, S. H. Joo, R. Ryoo, M. Kruk, M. Jaroniec, Z. Liu, T. Ohsuna, O. Terasaki, J. Am. Chem. Soc. 122 (2000) 10712.

- [19] B. L. A. Devi, K. N. Gangadhar, P. S. Prasad, B. Jagannadh, R. B. N. Prasad, *ChemSusChem* 2 (2009) 617.
- [20] F. Kleitz, S. H. Choi, R. Ryoo, *Chem. Commun.* (2003) 2136.
- [21] D. Y. Zhao, Q. Huo, J. Feng, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* 120 (1998) 6024.
- [22] M. Grün, K. K. Unger, A. Matsumoto, K. Tsutsumi, *Microp. Mesop. Mater.* 27 (1999) 207.
- [23] M. Jaroniec, M. Kruk, J. P. Oliver, *Langmuir* 15 (1999) 5410.
- [24] M. Kruk, M. Jaroniec, K. P. Gadkaree, *J. Colloid Interface Sci.*, 192 (1997) 250.
- [25] M. Kruk, M. Jaroniec, A. Sayari, *Langmuir* 13 (1997) 6267.
- [26] P. Innocenzi, P. Falcaro, D. Grosso, F. Babonneau, *J. Phys. Chem. B* 107 (2003) 4711.
- [27] K-H. S. Kungt, K. F. Hayes, *Langmuir* 9 (1993) 263.
- [28] R. S. McDonald, *J. Phys. Chem.*, 62 (1958) 1168.
- [29] B. A. Morrow, A. J. McFarlan, *Langmuir* 7 (1991) 1695.
- [30] A. Zecchina, S. Bordiga, G. Spoto, L. Marcobese, G. Petrid, G. Leofanti, M. Padovan, *J. Phys. Chem.* 96 (1992) 4991.
- [31] E. Desimoni, A. Casella, A. Morone, M. Salvi, *Surf. Interface Anal.* 15 (1990) 627.
- [32] H. Darmstadt, C. Roy, S. Kaliaguine, *Carbon* 32 (1994) 1399.
- [33] S. Biniak, G. Szymanski, J. Siedlewski, A. Swiatkowski, *Carbon* 35 (1997) 1799.
- [34] Z.R. Yue, W. Jiang, L. Wang, S.D. Gardner, C.U. Pittman, *Carbon* 37 (1999) 1785.
- [35] Y. Sahin, A. Aydın, Y. A. Udum, K. Pekmez, A. Yıldız, *A. J. Appl. Polym. Sci.* 93 (2004) 526.
- [36] X. Tian, F. Su, X. S. Zhao, *Green Chem.* 10 (2008) 951.
- [37] S. Suganuma, K. Nakajima, M. Kitano, D. Yamaguchi, H. Kato, S. Hayashi, M. Hara, *J. Am. Chem. Soc.* 130 (2008) 12787.
- [38] G. Socrates, *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies*, 3. ed.; Wiley: New York, 2005.
- [39] M. Matsuda, K. Funabashi, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* 25 (1987) 669.
- [40] T. Jawhari, A. Roid, J. Casado, *Carbon* 33 (1995) 1561.

Supplementary Information

Mesostructured silica-carbon composites synthesized by employing surfactants as carbon source

Patricia Valle-Vigón, Marta Sevilla, Antonio B. Fuertes*

Instituto Nacional del Carbón (CSIC), P.O. Box 73, 33080-Oviedo Spain

*Corresponding author. E-mail address: abefu@incar.csic.es (A.B. Fuertes).

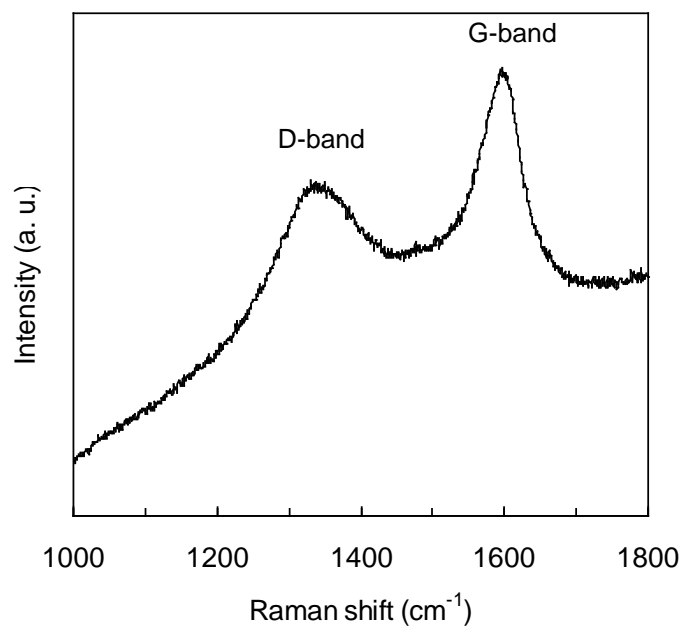


Figure S1. Raman spectrum of the KIT-6/C sample.

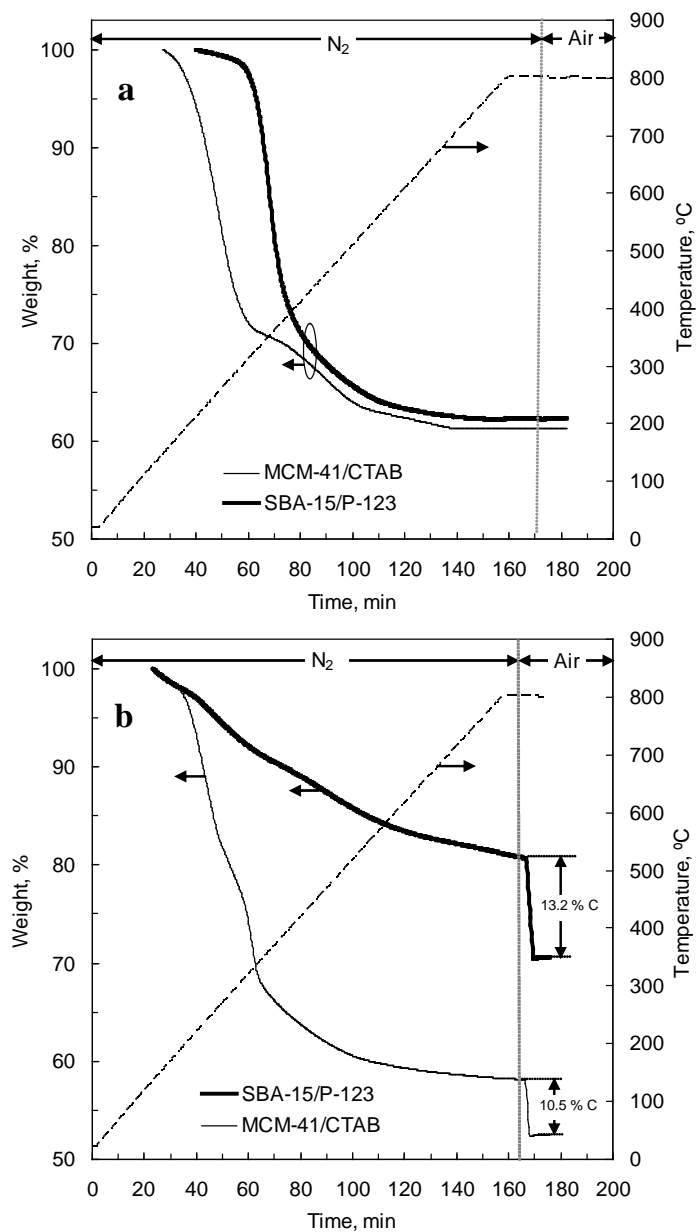


Figure S2. Modification of the sample weight during the thermal treatment of: (a) silica/surfactant hybrid materials and (b) hybrid materials treated at 160°C (15 h) in the presence of H₂SO₄. Heating rate: 5 °C/min.

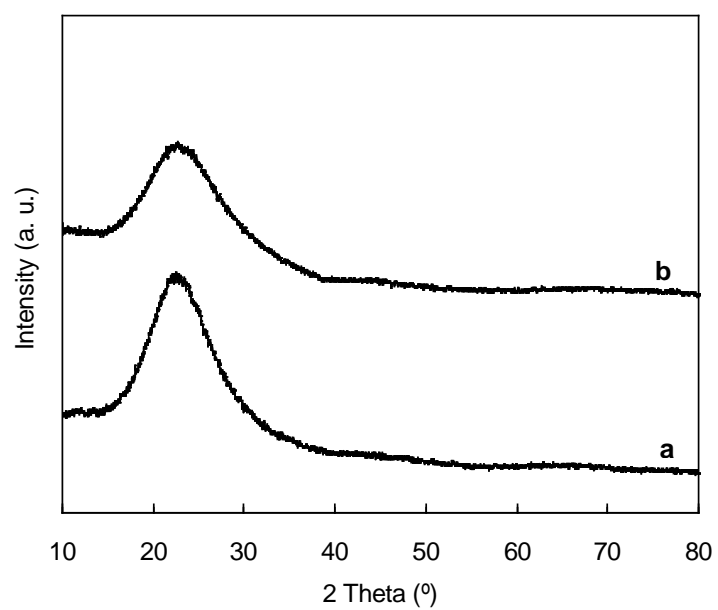


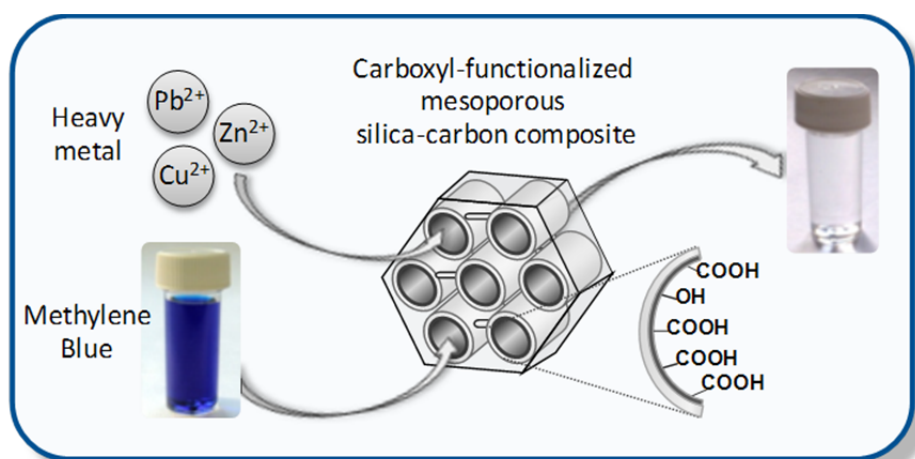
Figure S3. XRD patterns of the MCM-41-carbon composites obtained by carbonization at (a) 300°C and (b) 800°C.

6.2. Artículo II

Carboxyl-functionalized mesoporous silica-carbon composites as highly efficient adsorbents in liquid phase

Patricia Valle-Vigón, Marta Sevilla and Antonio B. Fuertes*

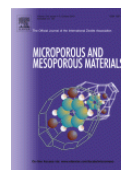
Microporous and Mesoporous Materials 176, 2013, 78-85.





Microporous and Mesoporous Materials

Volume 176, August 2013, Pages 78 - 85

**Carboxyl-functionalized mesoporous silica-carbon composites as highly efficient adsorbents in liquid phase**

Patricia Valle-Vigón, Marta Sevilla, Antonio B. Fuertes*

Instituto Nacional del Carbón (CSIC), P.O. Box 73, 33080-Oviedo Spain

ARTICLE INFO

Article history:

Received 26 September 2012

Accepted 28 March 2013

Available online 11 April 2013

Keywords:

Mesoporous silica

Carbon

Composite

Oxidation

Adsorption

ABSTRACT

Mesoporous silica-carbon composites functionalized with acidic oxygen groups were prepared by oxidation of a layer of carbon deposited inside the silica pores. The synthesis procedure involved the following steps: a) removal of the silica surfactant, b) impregnation of the silica pores with a carbon precursor, c) carbonization and d) oxidation with ammonium persulfate. The resulting silica-carbon composites contained around 25-30 wt % of carbonaceous matter with a high density of acid oxygen groups attached to the deposited carbon (*i.e.* -COOH, -C=O and -OH). The structural characteristics of the parent silica were retained by the oxidized composite materials, which exhibit a high surface area, a large pore volume and a well-ordered porosity made up of uniform mesopores. The oxygen-functionalized silica-carbon composites were found to be excellent adsorbents of basic dyes (*e.g.* methylene blue) and heavy metals (*i.e.* Cu²⁺, Zn²⁺ and Pb²⁺) in aqueous media.

*Corresponding author. E-mail address: abefu@incar.csic.es (A.B. Fuertes). <http://dx.doi.org/10.1016/j.micromeso.2013.03.049>**1. Introduction**

Ever since their discovery mesostructured silica materials have generated widespread interest due to their unique textural properties (a well-organized pore arrangement, a well-defined morphology, and large porosity made up of tunable mesopores [1, 2]). These properties make ordered silica materials attractive for a wide range of applications such as selective adsorption [3], drug delivery [4] or immobilization of biomolecules

[5]. Recently, researchers have turned their attention to the functionalization of mesoporous silicas by introducing organic moieties that modify their surface chemical properties [6]. Among the organic functionalities attached to the silica surface, acidic oxygen containing groups (*i.e.*, carboxylic, phenolic, and lactonic groups) and especially carboxyl groups seem to be particularly interesting for adsorbing pollutants, immobilizing biomolecules or attaching other ligands [7]. This exceptional adsorption

capacity is due to an enhancement of their negative charge density in neutral or basic aqueous media which gives rise to specific binding sites for adsorbates through the deprotonation of oxygenated functionalities. Thus, Li et al. prepared carboxylic-functionalized mesoporous silica and demonstrated their improved efficiency in removing dyes than the original mesoporous silica [8]. Likewise, Garrone et al. tested the retention properties of carboxy-containing mesoporous silica for removing heavy metal ions [9]. However, the preparation of these functionalized materials entails expensive and complex procedures, generally based on the hydrolysis of cyanide-modified silica with sulphuric acid, which severely limits their applicability [10]. In contrast carbon materials are easily functionalized with oxygen groups and the incorporation of a thin carbon layer coating the pores of mesostructured silica could provide a simple and easily applicable way to introduce carboxylic acid groups into mesoporous materials. The resulting silica-carbon composite would then combine an easy functionalizability with the structural properties of mesostructured silica materials. Several synthesis strategies for the deposition of a carbon layer inside the silica network have been reported, such as the chemical vapour deposition process (CVD) [11] or the use of surfactants as carbon source [12]. Recently, we presented a novel route for the fabrication of silica-carbon composites by introducing a homogeneous

layer of carbon to cover the silica pores [13]. To ensure a uniform carbon covering, a high concentration of silanol groups was retained on the silica support by using a mild surfactant removal procedure.

Oxidation processes designed to introduce oxygen-containing groups into carbon material have been commonly applied to microporous activated carbons but only a few reports can be found for mesoporous carbon materials [14]. For instance, Vinu et al. applied an oxidation process to templated mesoporous carbons and demonstrated that oxidized materials are more suitable for the manipulation of bulky biomolecules than non-oxidized materials [15]. Surface oxygen functionalities can be used as anchoring points for other functionalities such as amine, thiol or acyl chloride groups using grafting procedures to attach nanoparticles with catalytic properties, for introducing large biomolecules useful in drug delivery, or for tailoring the pore size of the materials [16]. In this study, we present for the first time a procedure for synthesizing mesostructured silica-carbon composites with a carbon layer highly functionalized with acidic oxygenated groups. For this purpose we selected ammonium persulfate (APS) as oxidizing agent due its capacity to generate a high density of surface acidic carboxylic functionalities [17]. Furthermore, we analyzed the behaviour of these oxidized composites as sorbents for the adsorption of a basic

textile dye (*i.e.* methylene blue) and the removal of heavy metals (*i.e.* Cu^{2+} , Zn^{2+} and Pb^{2+} ions) in an aqueous medium.

2. Experimental

2.1. Synthesis of oxygen functionalized silica-carbon composites

SBA-15 and KIT-6 mesostructured silica materials were synthesised according to the procedures reported by Zhao et al. [18] and Kleitz et al. [19] respectively. To remove the surfactant, the as-synthesized silica-surfactant materials were solvent-extracted using 4 mL of a concentrated HCl solution and 200 mL of ethanol (95%) per 1 g of the as-prepared sample. This procedure was performed twice at 80 °C, and after each extraction, the silica was filtered, washed with ethanol and water and then dried.

The preparation of the silica-carbon composites was carried out according to the procedure reported by Nishihara et al. using 2,3-dihydroxynaphthalene (DN) as carbon precursor [20]. 1.5 g of silica was added to a solution of 3 g of DN in 75 mL of acetone and the mixture was stirred for several hours at room temperature in a closed vessel. The acetone was then left to evaporate at room temperature overnight and the sample was dried at 80 °C. The solid mixture was heat-treated at 300 °C for 1 h under a N_2 flow. The unreacted DN was removed by washing with acetone and the DN-silica composite was heat-treated under vacuum at temperatures in the 450-550 °C

range for 2 h. The silica-carbon composites thus obtained were denoted as CXD, where C = carbon, X = S or K for SBA-15, KIT-6 silica respectively and D refers to dihydroxynaphthalene.

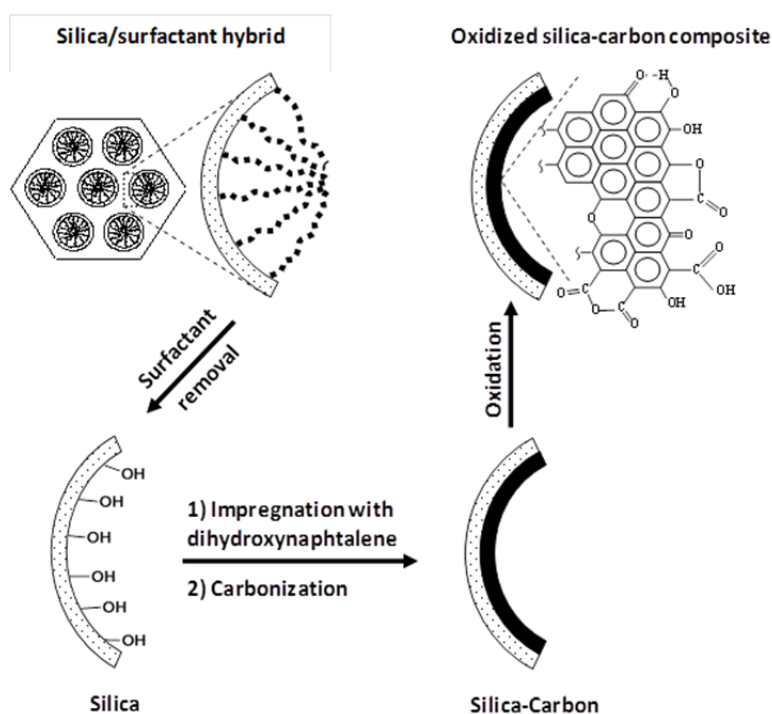
The carbonaceous layer of the silica-carbon composite was oxidized by means of a saturated solution of $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ in H_2SO_4 (1 M) during 60 h at room temperature and under stirring [21]. The solid product was collected by filtration and washed with abundant distilled water. The oxidized sample was denoted as CXD-ox (X=S or K).

2.2. Characterization of the materials

Scanning and Transmission Electron images (SEM and TEM) were taken on a Zeiss DSM 942 microscope and on a JEOL (JEM-2000 EX II) microscope operating at 160 kV respectively. Nitrogen sorption isotherms were performed at -196°C on a Micromeritics ASAP 2020 volumetric adsorption system. The BET surface area was deduced from an analysis of the isotherms in the relative pressure range of 0.04-0.20. The total pore volume was calculated from the amount of nitrogen adsorbed at a relative pressure of 0.99. The pore size distributions (PSDs) were determined by applying the Kruk-Jaroniec-Sayari (KJS) method to the adsorption branch [22]. Small and wide angle X-ray diffraction (XRD) patterns were obtained on a Siemens D5000 instrument operating at 40 kV and 20 mA, using $\text{CuK}\alpha$ radiation ($\lambda=0.15406$ nm). The carbonaceous

matter content in the composites was deduced by thermogravimetric analysis on a CI Electronics system. Diffuse reflectance Fourier-Transform Infrared (FT-IR) spectra of the materials were recorded on a Nicolet Magna-IR 560 spectrometer fitted with a diffuse reflection attachment. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) was carried out on a Specs spectrometer, using $MgK\alpha$ (1253.6 eV) radiation emitted by a double anode at 50 w. The binding energies for the high-resolution spectra were calibrated by setting C 1s to 284.6 eV. Temperature programmed desorption (TPD) experiments were performed in a chemisorp-

tion analyzer (Micromeritics, Autochem II) equipped with a mass spectrometer (OmniStar 3000). Acid densities were estimated by neutralization titration. The total content of acidic groups (*i.e.* carboxyl, lactone and phenolic groups) was quantified by titration with NaOH (0.05 N), whereas carboxyl groups were estimated by titration with $NaHCO_3$ (0.05 N) [23]. To determine the pH value of the aqueous suspensions of the samples, 0.1 g of dry sample was added to 5 mL of distilled water and the suspension was stirred 24 h to reach equilibrium. Then, the pH of suspension was measured [24]



Scheme 1. Illustration of the synthesis route used for preparing mesostructured silica-carbon composites functionalized with oxygenated functional groups.

2.3. Dye adsorption and heavy metal removal experiments

The adsorption experiments of the basic dye, Methylene Blue (MB) (Aldrich) were carried out in closed vessels, at room temperature and using an orbital stirring. In a typical experiment, 5 mg of mesoporous support was dispersed in 20 mL of dye solution with an initial concentration ranging from 20 to 500 ppm up to a maximum of 24 h. The influence of the pH was analyzed at neutral to basic values of pH (7-11) with $\text{KH}_2\text{PO}_4/\text{Na}_2\text{HPO}_4$ and Borax/NaOH buffer solutions 25 mM. The amount of dye adsorbed into the support was determined by measuring the concentration of MB in the solution with a UV-vis spectrophotometer (Shimadzu UV-2401PC) at the maximum absorbance of the dye ($\lambda = 662 \text{ nm}$).

The capacity of the materials to retain the selected heavy metal ions (Pb^{2+} , Cu^{2+} and Zn^{2+}) was analyzed by using an atomic absorption spectrometer (Shimadzu AA-6300). Typically, around 5 mg of support was added to 10 mL of metal solution in the $0.25\text{-}5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ concentration range, at an aqueous pH of 6.5, in a closed polyethylene bottle and shaken at room temperature during 24 h. The solutions were then separated from the support by means of centrifugation and the adsorption capacities were calculated from the difference between the metal concentrations before and after the retention experiments

3. Results and Discussion

3.1. Structural properties of the silica-carbon composites

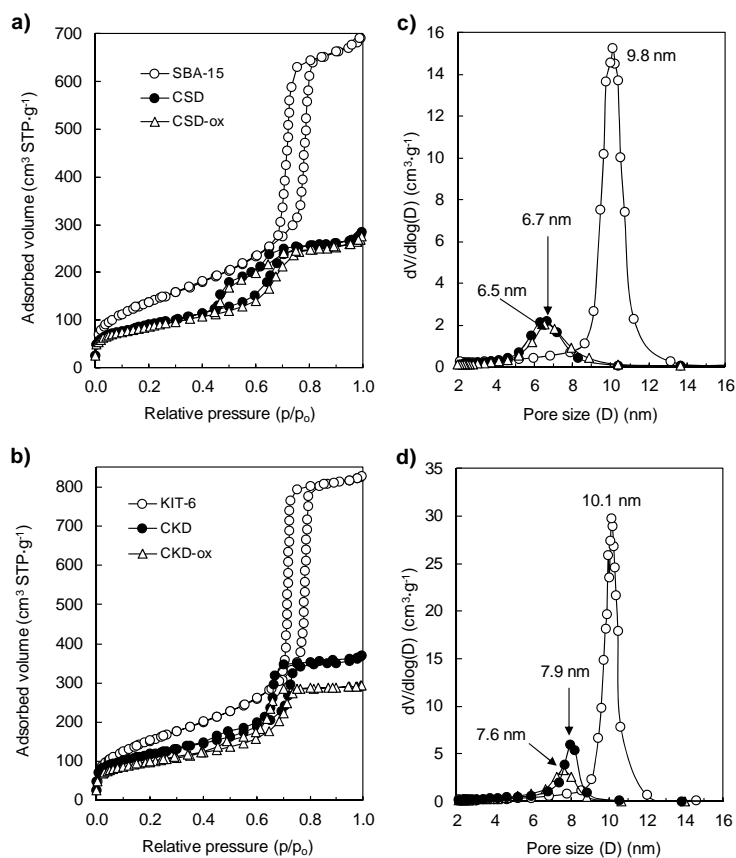
Carboxyl-functionalized mesoporous silica-carbon composites were prepared following the procedure set out in Scheme 1. In the first step of our synthesis strategy, the as-prepared silica is subjected to a mild surfactant removal process designed to ensure the preservation of a large number of surface silanol groups. As recently reported, this step is crucial for maximizing the carbon content [13]. As a result, condensation reactions between these silanol groups and the hydroxyl functionalities of the carbon precursor, 2,3-dihydroxynaphthalene, take place. Subsequently, the impregnated sample is subjected to a carbonization process which gives rise to a silica-carbon composite containing around 30 wt % of carbonaceous matter. Finally, the composite is oxidized with a saturated solution of APS in order to generate a large number of acidic oxygen functional groups attached to the surface of the carbon layer coating the silica pores.

SEM images in Figure S1 (Supporting Information, SI) reveal that, in spite of the large amount of carbon introduced, the external appearance of the composites (*i.e.* morphology and particle size $\sim 1 \mu\text{m}$), does not change in relation to the parent silica, even after the oxidation step (Figure S1c). The carbon deposited causes a reduction of the textural

Table 1. Physical properties of the silica, silica-carbon and functionalized silica-carbon composites.

Samples	Code	Carbonaceous matter (wt %) ^a	Elemental analysis (wt.%)			Textural properties		
			C	H	O ^b	S _{BET} (m ² .g ⁻¹)	V _p (cm ³ .g ⁻¹) ^c	Pore size (nm) ^d
Silica	SBA-15	-	-	-	-	590	1.1	9.5
	KIT-6	-	-	-	-	560	1.2	10.1
Silica-Carbon composites	CSD	27.2	26.2	0.4	0.6	320	0.44	6.7
	CKD	33	29.6	0.2	0.65	420	0.57	7.9
Oxidized samples	CSD-ox	25.8	22.6	0.6	2.78	310	0.43	6.5
	CKD-ox	32.6	28.6	0.5	2.82	350	0.46	7.6

^aCarbonaceous matter comprises not only pure carbon but also other associated heteroatoms (e. g. H, and O); ^b Deduced from TPD analysis (CO+CO₂); ^c Pore volume; ^d Maximum of the pore size distribution.

**Figure 1.** Nitrogen sorption isotherms (a and b) and pore size distributions (c and d) obtained for SBA-15 and KIT-6 silica, silica-carbon composites and oxidized silica-carbon composites.

properties (*i.e.* BET surface area, pore volume and pore size) with respect to the pristine silica, as can be seen from the data listed in Table 1. The nitrogen sorption isotherms and pore size distributions of SBA-15, KIT-6 and the derived composites are shown in Figure 1. They reveal a well-developed porosity made up of mesopores of a uniform size in the 6 - 8 nm range. From a comparison of the pore sizes of the silica and composites it can be inferred that the carbon layer has a thickness of ~ 1.4 nm, which is equivalent to the thickness of four graphene layers. The low angle-range XRD patterns (see Figure S2 in SI) and

TEM images (Figure 2) obtained for the silica materials and their corresponding composites before and after the oxidative treatment reveal that the initial structural order is retained after the carbonization-oxidation steps. Dissolution of the silica skeleton of the silica-carbon composites gives rise to templated carbons. Figure S3 (SI) provides the SEM image and the nitrogen sorption isotherm corresponding to the carbon derived from a SBA-15/carbon composite. Figure S3b shows a carbon material with large BET surface area ($1080 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) and a high porosity made up of uniform mesopores of ~ 3.9 nm.

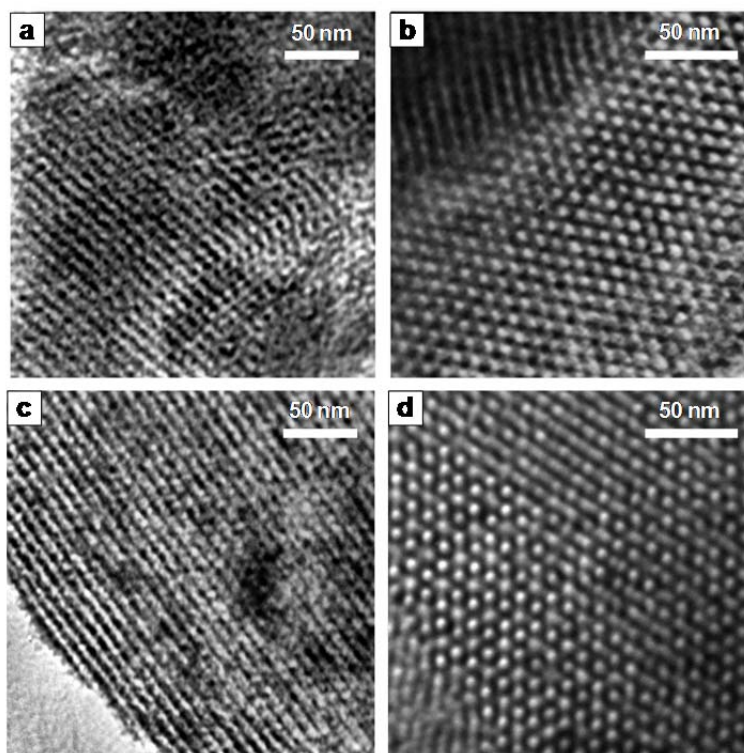


Figure 2. TEM images of (a) CSD, (b) CSD-ox, (c) CKD and (d) CKD-ox.

The SEM image in Figure S3a (SI) reveals that the structure of this templated carbon consists of a bundle of nanorods, which indicates that it is a faithful replica of SBA-15 silica pores and suggests that the carbon layer is located exclusively inside the silica pores of the composites. Finally, it is worth noting that, unlike the templated carbons that undergo a substantial loss of structural order after oxidation [15], the silica-carbon composites retain the pore arrangement typical of mesostructured silica even after the oxidative treatment. This is because the silica framework acts as a support which prevents the pore structure from collapsing.

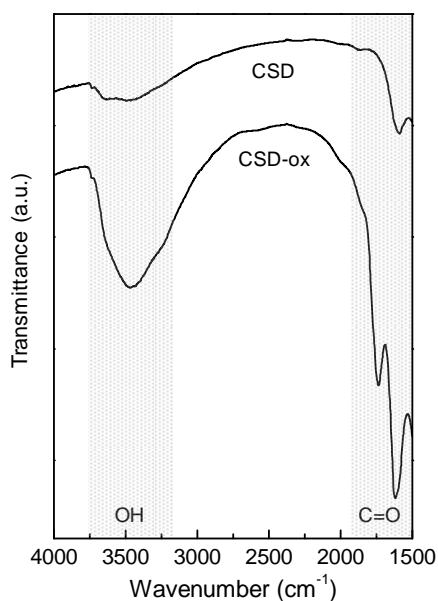


Figure 3. FTIR spectra of the SBA-15/carbon composite and the oxidized sample.

3.2. Chemical properties of the functionalized composites

The nature of the surface oxygen functional groups incorporated into the carbon layer was investigated by means of Fourier transform infrared (FT-IR) and X-ray photoelectron (XPS) spectroscopic techniques. Figure 3 shows the FT-IR spectra for the silica-carbon composites before and after functionalization. Three main bands are apparent after the treatment with APS: a) a broad band at 3700-3200 cm^{-1} due to -OH stretching vibrations in alcohols or carboxylic acids and b) two peaks at ~ 1750 and 1630 cm^{-1} ascribed to C=O stretching vibrations in lactones or carboxylic acids and quinones or conjugated ketones respectively [21, 25, 26]. Further information about the nature of the oxygenated functionalities was provided by XPS. Figure 4a shows the C 1s core-level spectra of the silica-carbon sample (CKD) and the corresponding oxidized composite (CKD-ox). The spectra can be deconvoluted into four contributions: carbon in aromatic and aliphatic structures ($\sim 284.7 \text{ eV}$); phenol, ether or enol-keto groups (285.8 eV); carbonyl or quinone (287.1 eV); and carboxyl or ester groups (289.1 eV) [27, 28]. Similarly, deconvolution of the O 1s spectra (Figure 4b) yields the peaks corresponding to the oxygen in ketone, lactone or carbonyl (531.2 eV), hydroxyl, phenol, ester, ether, anhydride (533 eV), carboxyl (534.2 eV) and water (536-536.4 eV)

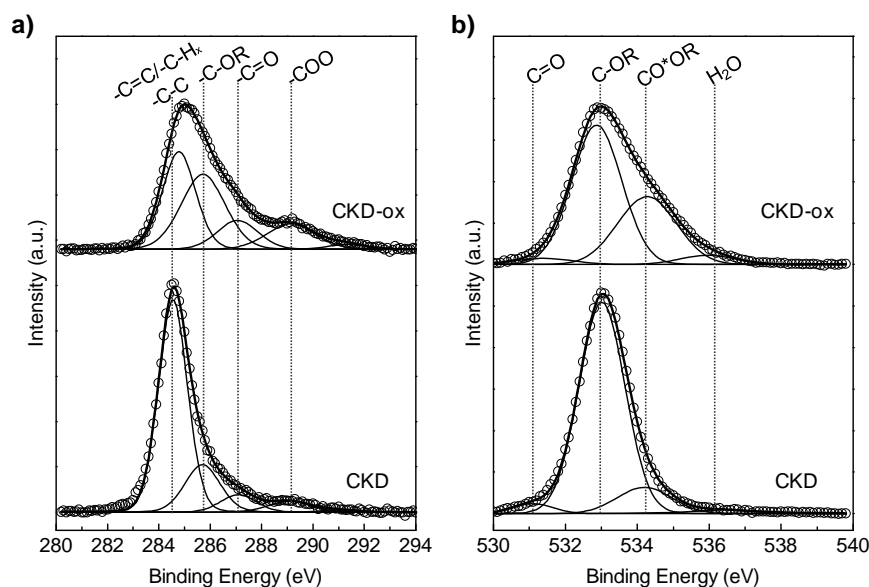


Figure 4. (a) C 1s and (b) O 1s core-level XPS spectra. In order to avoid interferences from the silica framework, the XPS analyses were performed using the corresponding templated carbon derived from samples CKD and CKD-ox.

groups respectively. Thus, it should be noted that, whereas most of the oxygen present in the silica-carbon composite forms hydroxyl groups with a minor fraction forming carbonyl/quinone and carboxyl groups, after the oxidation step most of the oxygen forms carboxylic groups.

The presence of acid oxygen groups on the surface of the silica-carbon composites, before and after the oxidative treatment, was evaluated by acid-base titrations (Boehm method) and by measuring the pH values of the aqueous suspension. These measurements reveal a remarkable increase in the density of acid groups in the oxidized composites.

Thus, whereas the non-oxidized composites exhibited a low acid density ($\sim 0.5 \text{ mol}\cdot\text{g}^{-1}$), oxidation of the silica-carbon composites gave rise to an acidic density of $\sim 1.4 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$, with a carboxyl content of $\sim 0.6 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$. As a consequence of the incorporation of acid oxygen functional groups, the pH value of the aqueous suspension changed from 7.3 for the untreated silica-carbon composites to 3.0 for oxidized samples. The surface oxygen groups present in the oxidized sample were also investigated by temperature programmed desorption (TPD) experiments. Figure 5 shows the TPD profiles of CO and CO₂ for the CKD-ox sample. These curves are deconvoluted into several peaks, which can be

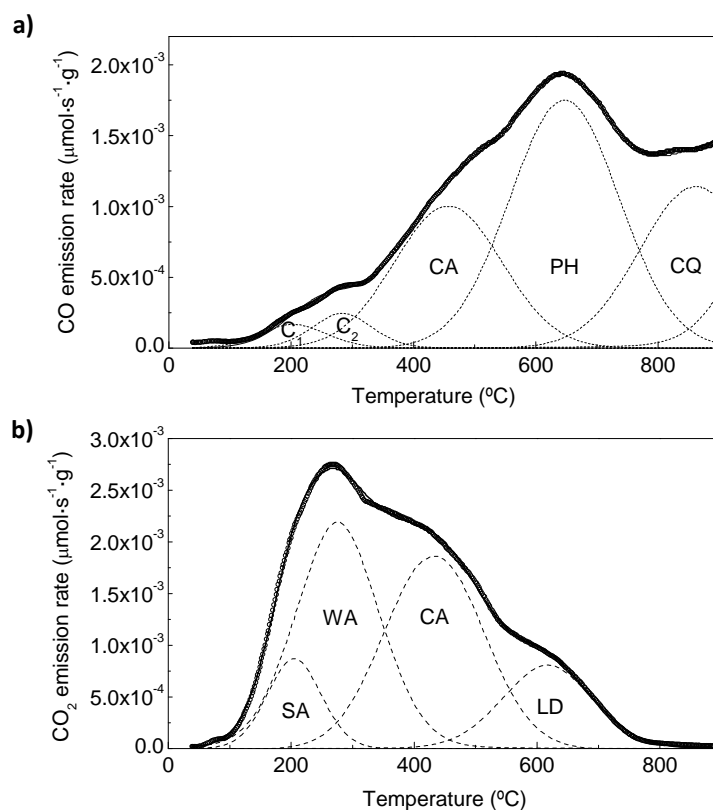


Figure 5. (a) CO and (b) CO₂ TPD profiles for the CKD-ox sample. Deconvoluted peaks: SA, strongly acidic carboxyl groups; WA, weakly acidic carboxyl groups; CA, carboxyl anhydrides; LD, lactones; PH, phenols; CQ, carbonyl/quinone functionalities.

attributed to different oxygen functional groups [29]. It can be seen that the release of CO₂ and CO up to 600 $^{\circ}\text{C}$ is due to the decomposition of carboxyl acid groups, whereas the CO₂ evolved at higher temperatures corresponds to the decomposition of lactones. Likewise, phenols and other basic groups such as carbonyl and/or quinone-like structures decompose at high temperatures (> 800 $^{\circ}\text{C}$) evolving CO [27, 30-32]. The

oxygen content associated with the carbon layer, as deduced from the TPD curves, is 1.7 and 1.8 $\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ for the CKD-ox and CSD-ox samples respectively (~ 10 wt % oxygen on a carbon basis). From the results obtained by the TPD experiments it can be deduced that oxidative treatment generates a large number of carboxyl groups ($0.5 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$), together with carboxyl anhydride ($0.6 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$), phenol

($0.4 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$), lactone ($0.1 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$), and carbonyl/quinone ($0.1 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$) groups. The peaks C_1 and C_2 from the CO curve can be attributed to the decomposition of carboxyl groups. On the other hand, the anhydride groups are probably formed as a consequence of dehydroxylation between adjacent carboxyl groups, whereas lactone functionalities are probably generated by condensation reactions between adjacent carboxyl and phenol groups [21, 31, 32].

3.3. Dye adsorption and heavy metal removal

The capacity of oxidized silica-carbon composites to adsorb basic dyes and remove heavy metals from aqueous solutions was also investigated. Figure 6a shows the modification, with

time, of the amount of basic dye (methylene blue, MB) adsorbed onto the CSD-ox sample at different pH values. It is worth noting the fast adsorption rate observed at all the pH values, with $\sim 95\%$ of the total amount of dye being adsorbed in the first 2 minutes. The highest sorption of MB occurs at pH 10, when the negatively charged acidic groups act as anchoring sites for the positively charged MB molecules. By contrast, at pH = 7 a low adsorption uptake is observed as consequence of the weak electrostatic interactions between the partially deprotonated oxygen functionalities and the cationic dye. On the other hand, the slight decrease in the MB adsorption observed at pH = 11 could be due to the instability of this dye in stronger basic conditions.

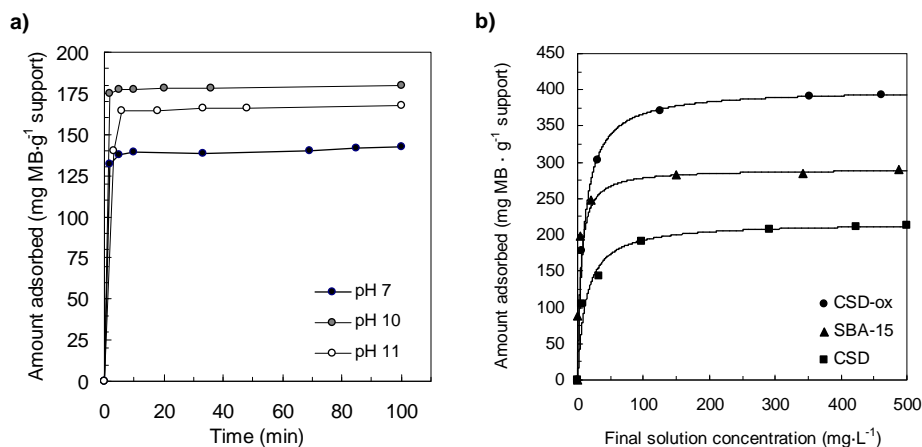


Figure 6. (a) Modification of the amount of MB adsorbed with time at different pH values (CSD-ox sample), (b) adsorption isotherms of MB over the different supports at room temperature and pH 10. The solid lines in (b) represent the best fit of the experimental data to the Langmuir model.

Thus, at high pH values, MB could react with OH^- and be demethylated to other common dyes (Azure A, B and C) [33]. Figure 6b shows the isotherms for the adsorption of methylene blue onto the silica (SBA-15), silica-carbon composite (CSD) and the oxidized samples (CSD-ox) at pH 10. Due to its hydrophobic character, the silica-carbon composite (CSD) hardly adsorbs any MB, and adsorbs even less than silica, which is negatively charged in a basic medium. However, after the oxidation step, the CSD-ox composite is able to adsorb an extremely high amount of basic dye, *i.e.* $\sim 400 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, which is among the highest value reported for mesoporous carbon or silica materials. This value is even larger than those obtained for mesoporous silica samples such as MCM-41 ($54 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$) [34] and SBA-15 ($280 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$) [35], carboxyl-functionalized mesoporous MCM-41 silica ($113 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$) [34], silica-carbon composites functionalized with sulphonic groups ($252 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$) [36], mesoporous carbon materials ($\sim 260 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$) [37], and commercial activated carbons ($< 400 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$) [38]. The high adsorption of MB dye by CSD-ox may be attributed to the combination of the unique structural characteristics of the synthesized mesoporous silica-carbon composites and the high density of oxygenated acid functionalities, attached to the carbon layer. Clearly, what happens is that, whereas electrostatic interactions between oxygenated groups and the dye molecules resulting in an increase in the adsorption

capacity, the large mesopores also ensure a fast diffusion of the dye along the whole pore structure.

The cation-exchange properties of the carboxyl functionalized silica-carbon composites were tested for the removal of Cu^{2+} , Pb^{2+} and Zn^{2+} cations in an aqueous medium. To perform the adsorption experiments we selected a pH value of 6.5 ± 0.5 , which is similar to the pH of normal wastewater treatment. At this pH value, metal cations are likely to be found as free ions in equilibrium with the solvated species. This is the most appropriate pH value for adsorption to take place given that higher pH values tend to precipitate metal species and low pH values result in a low adsorption because of the increase in competition between the metal ions and protons for adsorption sites. Thus, under these conditions metal species can be expected to be electrostatically attracted by the negatively charged acidic surface of the oxidized mesoporous silica-carbon sorbents. Figure 7a shows the adsorption uptakes obtained for KIT-6 silica, the silica-carbon composite (CKD) and the oxidized sample (CKD-ox). As can be seen, very low adsorption uptakes were obtained for silica and the non-oxidized silica-carbon composite. In contrast, large amounts of metal cations were removed by the oxygen-functionalized silica-carbon composite. This confirms the dominant role played by the surface functional groups within the pore structure of the sorbents in removing heavy

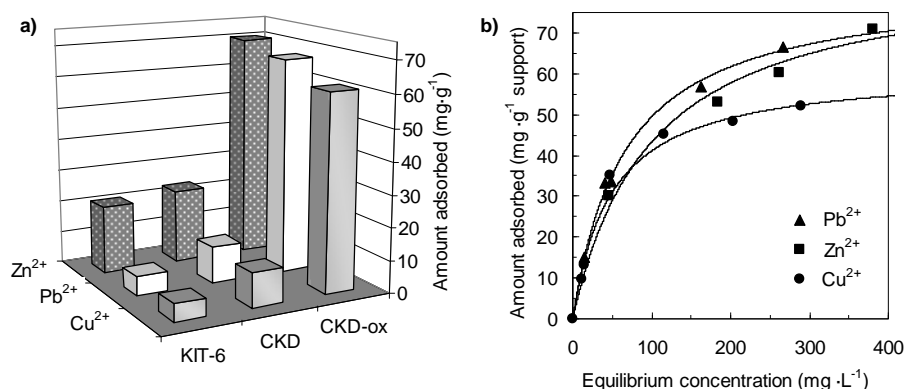


Figure 7. (a) Amount of heavy metal removed by adsorption in the KIT-6 based materials and (b) adsorption isotherms corresponding to the selected metal cations in the CKD-ox sample. The solid lines in b represent the best fit of the experimental data to the Langmuir model.

metals, largely due to electrostatic interactions. Figure 7b shows the adsorption isotherm for these heavy metal ions and the CKD-ox sample. The equilibrium data displayed in the figure were fitted to the Langmuir model which allows the maximum adsorption uptake to be calculated. The values thus obtained were 61, 82 and 87 mg·g⁻¹ for Cu²⁺, Pb²⁺, Zn²⁺ respectively (CKD-ox sample). These uptakes are significantly larger than those reported for carboxyl functionalized activated carbon (54 mg Cu²⁺·g⁻¹) [39], or silica samples functionalized with amino- (19 mg Cu²⁺·g⁻¹ and 24 mg Pb²⁺·g⁻¹) [40] and mercapto- (24 mg Cu²⁺·g⁻¹, 26 mg Pb²⁺·g⁻¹ and 11 mg Zn²⁺·g⁻¹) [41] functional groups, confirming the excellent capacity of these carboxyl functionalized mesoporous silica-carbon composites to serve as sorbents for the removal of heavy metals.

4. Conclusions

In summary, we have presented an easy route to synthesize mesoporous silica-carbon materials functionalized with acid oxygen-containing groups. The synthesis procedure consists in the incorporation of a uniform carbon layer such that it covers the silica pores. This carbon layer is then oxidized with a solution of ammonium persulfate. The resulting silica-carbon composites combine the structural properties of the original mesoporous silica materials (*i.e.* a large BET surface area of 350 m²·g⁻¹, a large pore volume of ~ 0.5 cm³·g⁻¹, and a porosity made up of mesopores of ~ 7 nm), with the facile functionalizability by oxidation of the carbon layer deposited within the silica pores. The oxidative treatment of these materials generates a large number of acid oxygen functionali-

ties on the carbon layer, largely in the form of carboxyl groups. Whereas oxidation enhances electrostatic interactions between acid oxygen groups and cationic molecules under basic (*i.e.* cationic dye) or neutral (*i.e.* metal cations) conditions, the mesopore structure itself ensures the rapid diffusion of the adsorbate molecules towards the adsorption sites. Thus, the excellent capacity of these materials to act as sorbents of basic dyes (*i.e.* methylene blue $\sim 400\text{-mg}\cdot\text{g}^{-1}$) and heavy metals (Cu^{2+} : $61\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, Pb^{2+} : $82\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ and Zn^{2+} : $87\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$) is confirmed.

Acknowledgments. This work was supported by the Spanish MICINN (Project CQT2011-24776). M.S. and P.V.-V. acknowledge *Ramon y Cajal* and *JAE-Predoc* contracts respectively.

References

- [1] F. Hoffmann, M. Cornelius, J. Morell, M. Fröba, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 45 (2006) 3216-3251.
- [2] G.J.D. Soler-illia, C. Sanchez, B. Lebeau, J. Patarin, *Chem. Rev.*, 102 (2002) 4093-4138.
- [3] C.H. Huang, K.P. Chang, H.D. Ou, Y.C. Chiang, C.F. Wang, *Microp. Mesop. Mater.*, 141 (2011) 102-109.
- [4] W. Shaobin, *Microp. Mesop. Mater.*, 117 (2009) 1-9.
- [5] J. Lei, J. Fan, C.Z. Yu, L.Y. Zhang, S.Y. Jiang, B. Tu, D.Y. Zhao, *Microp. Mesop. Mater.*, 73 (2004) 121-128.
- [6] F. Schuth, W. Schmidt, *Adv. Mat.*, 14 (2002) 629-638.
- [7] P. Srinivasu, V.V. Balasubramanian, L. Kumaresan, D.P. Sawant, X. Jin, S. Alam, K. Ariga, T. Mori, A. Vinu, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 7 (2007) 3250-3256.
- [8] Z. Yan, S. Tao, J. Yin, G. Li, *Journal of Materials Chemistry*, 16 (2006) 2347-2353.
- [9] M.C. Bruzzoniti, A. Prella, C. Sarzani, B. Onida, S. Fiorilli, E. Garrone, *J. Sep. Sci.*, 30 (2007) 2414-2420.
- [10] G.-P. Hao, W.-C. Li, D. Qian, G.-H. Wang, W.-P. Zhang, T. Zhang, A.-Q. Wang, F. Schüth, H.-J. Bongard, A.-H. Lu, *J. Am. Chem. Soc.*, 133 (2011) 11378-11388.
- [11] Y. Zhang, F.L.-Y. Lam, X. Hu, Z. Yan, *Chem. Commun.*, (2008) 5131-5133.
- [12] P. Valle-Vigón, M. Sevilla, A.B. Fierke, *Microp. Mesop. Mater.*, 134 (2010) 165-174.
- [13] P. Valle-Vigón, M. Sevilla, A.B. Fierke, *Appl. Surf. Sci.* DOI: 10.1016/j.apsusc.2012.08.059.
- [14] P.A. Bazula, A.H. Lu, J.-J. Nitz, F. Schüth, *Microp. Mesop. Mater.*, 108 (2008) 266-275.
- [15] A. Vinu, K.Z. Hossain, P. Srinivasu, M. Miyahara, S. Anandan, N. Gokulakrishnan, T. Mori, K. Ariga, V.V. Balasubramanian, *J. Mater. Chem.*, 17 (2007) 1819-1825.
- [16] A. Stein, Z. Wang, M.A. Fierke, *Adv. Mater.*, 21 (2009) 265-293.
- [17] C. Moreno-Castilla, M.A. Ferro-García, J.P. Joly, I. Bautista-Toledo,

- F. Carrasco-Marín, J. Rivera-Utrilla, *Langmuir*, 11 (1995) 4386-4392.
- [18] D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, B.F. Chmelka, G.D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.*, 120 (1998) 6024-6036.
- [19] F. Kleitz, S. Hei Choi, R. Ryoo, *Chem. Commun.*, (2003) 2136-2137.
- [20] H. Nishihara, Y. Fukura, K. Inde, K. Tsuji, M. Takeuchi, T. Kyotani, *Carbon*, 46 (2008) 48-53.
- [21] C. Moreno-Castilla, F. Carrasco-Marín, A. Mueden, *Carbon*, 35 (1997) 1619-1626.
- [22] M. Kruk, M. Jaroniec, A. Sayari, *Langmuir*, 13 (1997) 6267-6273.
- [23] H.P. Boehm, *Carbon*, 32 (1994) 759-769.
- [24] M. Seredych, J. Lison, U. Jans, T.J. Bandoz, *Carbon*, 47 (2009) 2491-2500.
- [25] G. Socrates, *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies* Wiley New York 2005.
- [26] R. Schlögl, *Carbons*, in: *Preparation of Solid Catalysts*, Wiley-VCH Verlag GmbH, 2008, pp. 150-240.
- [27] J.-H. Zhou, Z.-J. Sui, J. Zhu, P. Li, D. Chen, Y.-C. Dai, W.-K. Yuan, *Carbon*, 45 (2007) 785-796.
- [28] E. Desimoni, G.I. Casella, A. Morone, A.M. Salvi, *Surf. Interface Anal.*, 15 (1990) 627-634.
- [29] J.L. Figueiredo, M.F.R. Pereira, *Catal. Today*, 150 (2010) 2-7.
- [30] Y. Otake, R.G. Jenkins, *Carbon*, 31 (1993) 109-121.
- [31] N. Li, X. Ma, Q. Zha, K. Kim, Y. Chen, C. Song, *Carbon*, 49 (2011) 5002-5013.
- [32] J.L. Figueiredo, M.F.R. Pereira, M.M.A. Freitas, J.J.M. Órfão, *Carbon*, 37 (1999) 1379-1389.
- [33] F.A. Batzias, D.K. Sidiras, *J. Hazard. Mater.*, 141 (2007) 668-679.
- [34] K.Y. Ho, G. McKay, K.L. Yeung, *Langmuir*, 19 (2003) 3019-3024.
- [35] Y. Dong, B. Lu, S. Zang, J. Zhao, X. Wang, Q. Cai, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 86 (2011) 616-619.
- [36] D. Zhang, Y. Ma, H. Feng, H. Luo, J. Chen, Y. Hao, *Korean J. Chem. Eng.*, 29 (2012) 775-780.
- [37] A. Derylo-Marczewska, A.W. Marczewski, S. Winter, D. Sternik, *Appl. Surf. Sci.*, 256 (2010) 5164-5170.
- [38] M. Rafatullah, O. Sulaiman, R. Hashim, A. Ahmad, *J. Hazard. Mater.*, 177 (2010) 70-80.
- [39] M. Machida, B. Fotoohi, Y. Amamo, L. Mercier, *Appl. Surf. Sci.*, 258 (2012) 7389-7394.
- [40] A. Shahbazi, H. Younesi, A. Badiei, *Chem. Eng. J.*, 168 (2011) 505-518.
- [41] T.M. Abdel-Fattah, S.M.S. Haggag, M.E. Mahmoud, *Chem. Eng. J.*, 175 (2011) 117-123.

Supplementary Information

Carboxyl-functionalized mesoporous silica-carbon composites as highly efficient adsorbents in liquid phase

Patricia Valle-Vigón, Marta Sevilla, Antonio B. Fuertes*

Instituto Nacional del Carbón (CSIC), P.O. Box 73, 33080-Oviedo Spain

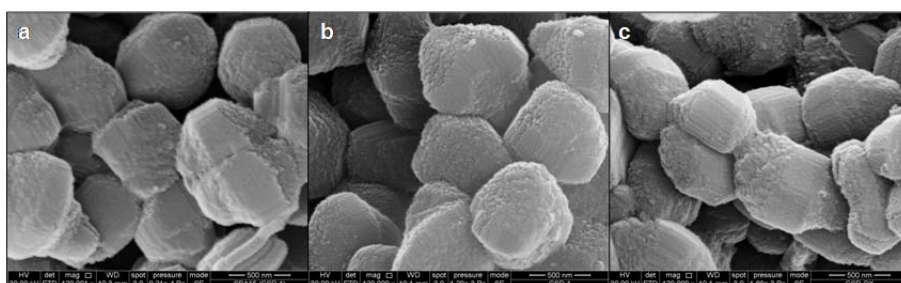
*Corresponding author. E-mail address: abefu@incar.csic.es (A.B. Fuertes).

Figure S1. SEM micrographs of (a) SBA-15, (b) CSD and (c) CSD-ox.

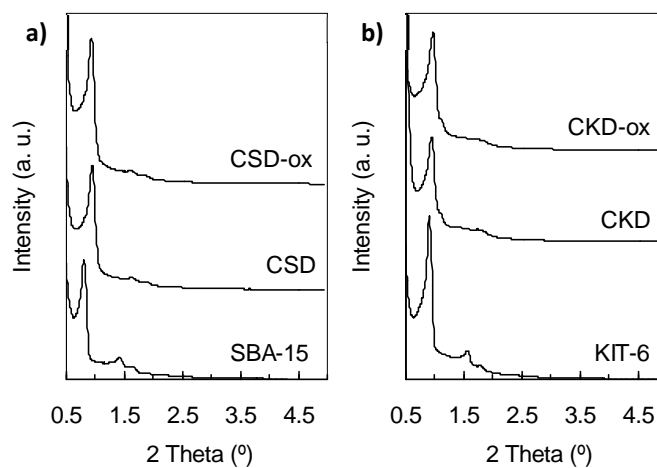


Figure S2. XRD patterns in the low-angle region of the mesostructured silica materials and the corresponding silica-carbon composites before and after the oxidation step.

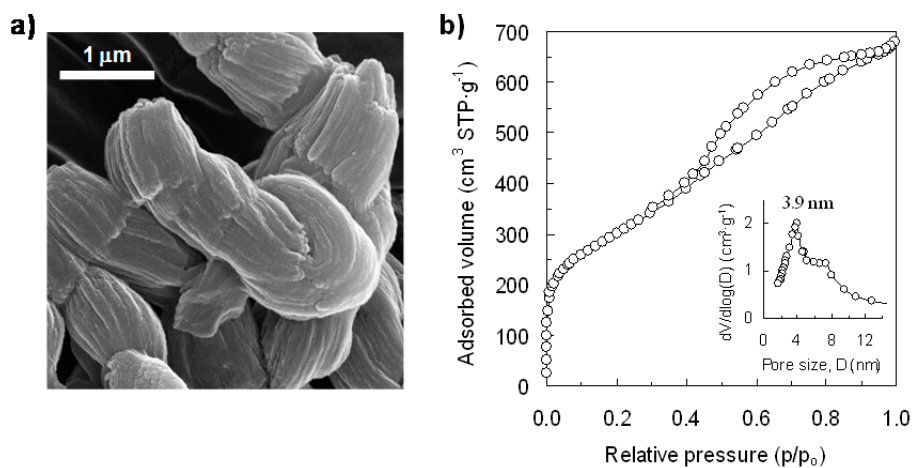


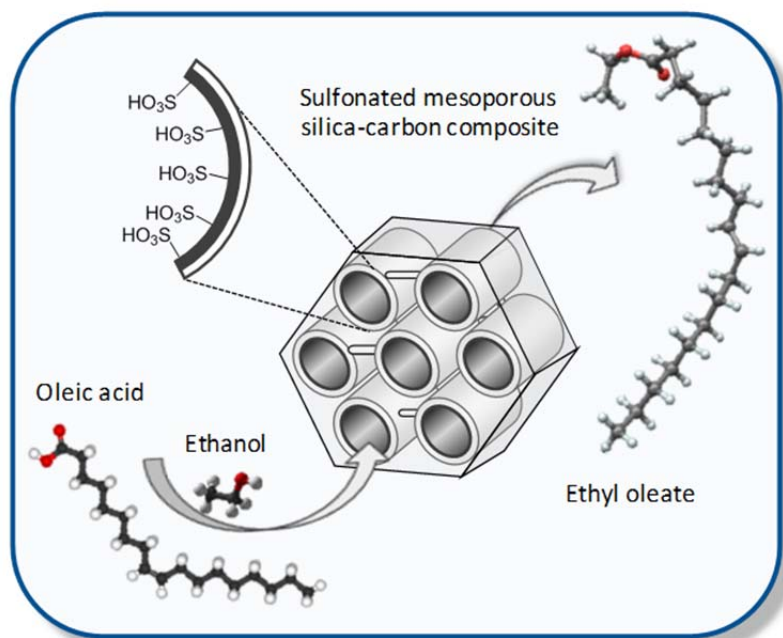
Figure S3. (a) SEM image and (b) sorption isotherm and pore size distribution (inset) corresponding to the templated carbon obtained by dissolving the silica skeleton of a SBA-15/carbon composite.

6.3. Artículo III

Sulfonated mesoporous silica-carbon composites and their use as solid acid catalysts

Patricia Valle-Vigón, Marta Sevilla and Antonio B. Fuertes*

Applied Surface Science 261, 2012, 574-583.





Applied Surface Science

Volume 261, 15 November 2012, Pages 574 - 583



Sulfonated mesoporous silica-carbon composites and their use as solid acid catalysts

Patricia Valle-Vigón, Marta Sevilla, Antonio B. Fuertes*

Instituto Nacional del Carbón (CSIC), P.O. Box 73, 33080-Oviedo Spain

ARTICLE INFO

Article history:

Received 19 June 2012

Received in revised form 8 August 2012

Accepted 14 August 2012

Available online 25 August 2012

Keywords:

Silica

Carbon

Composite

Mesoporous

Sulfonation

Solid acid

Catalyst

Esterification

ABSTRACT

The synthesis of highly functionalized porous silica-carbon composites made up of sulphonic groups attached to a carbon layer coating the pores of three types of mesostructured silica (*i.e.* SBA-15, KIT-6 and mesocellular silica) is presented. The synthesis procedure involves the following steps: a) removal of the surfactant, b) impregnation of the silica pores with a carbon precursor, c) carbonization and d) sulfonation. The resulting silica-carbon composites contain ~30 wt % of carbonaceous matter with a high density of acidic groups attached to the deposited carbon (*i.e.* -SO₃H, -COOH and -OH). The structural characteristics of the parent silica are retained in the composite materials, which exhibit a high surface area, a large pore volume and a well-ordered porosity made up uniform mesopores. The high density of the sulphonic groups in combination with the mesoporous structure of the composites ensure that a large number of active sites are easily accessible to reactants. These sulfonated silica-carbon composites behave as eco-friendly, active, selective, water tolerant and recyclable solid acids. In this study we demonstrate the usefulness of these composites as solid acid catalysts for the esterification of maleic anhydride, succinic acid and oleic acid with ethanol. These composites exhibit a superior intrinsic catalytic activity to other commercial solid acids such as Amberlyst-15.

*Corresponding author. E-mail address: abefu@incar.csic.es (A.B. Fuertes). <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.08.059>

1. Introduction

Inorganic acids (*i.e.* H₂SO₄, HF and H₃PO₄), are commonly employed as homogeneous catalysts for the synthesis of important industrial and pharmaceutical chemical products such as alcohols, esters, ethers and starting materials of

polymers or resins, and, more recently, for the production of biodiesel [1]. However, these catalysts present several drawbacks. They can cause serious environmental and corrosion problems, they are costly and the processes for separating them from the products are ineffective. Furthermore, the waste streams

need to be neutralized. This explains why the search for green, recyclable, easily separable and highly active catalysts to replace the traditional homogeneous ones has occupied a prominent place in recent research [2-5]. Numerous heterogeneous solid acids have been developed [6], including inorganic-oxide solids such as zeolites and niobic acid [5,7], strong acidic ion exchange resins (*i.e.* Amberlyst or Nafion) [8,9], sulfonated zirconia [10] and carbon-based materials [11-13]. The discovery of mesostructured silica materials has made it possible to design a new type of solid acid by grafting SO_3H groups to the surface of the silica pores [14]. These catalysts have a large surface area and pore volume in combination with tunable and large pore sizes, which makes the active sites easily accessible [15,16]. However, the synthesis procedure for fabricating these catalysts is complex and involves multiple steps, at the end of which only relative low $-\text{SO}_3\text{H}$ densities are achieved [17].

Sulfonated ordered mesoporous carbons (OMCs), synthesized by the nanocasting technique [18,19], have recently emerged as promising acid catalysts due to the fact that they can be easily functionalized with a large number of acid groups [18-22]. However, the complex and time consuming synthesis procedures considerably limit their applicability. As an alternative, mesoporous silica-carbon composites have emerged as a new class of promising solid acid cata-

lysts. Because of their unique characteristics it is possible to combine the structural properties typical of mesoporous silica, *i.e.* a high surface area and uniform porosity, with the easy functionalization of carbon materials. Moreover, it has been demonstrated that these composites have a much better hydrothermal and mechanical stability than carbonaceous materials [23]. Several procedures for coating the silica pores with a carbon layer have been previously reported. Zhang et al. described a procedure for depositing carbon inside the silica pores by means of a CVD process [24]. Nishihara et al. synthesized carbon-coated SBA-15 by attaching 2,3-dihydroxynaphthalene to the silica pores followed by a carbonization step [25]. Recently, we presented a novel route for fabricating silica-carbon composites in which the carbon layer coating the silica pores is produced by the carbonization of the surfactant used as the structure-directing agent to synthesize mesostructured silica [26]. Sulfonation of the carbon layer deposited inside the silica pores is a simple way to fabricate well-structured solid acid catalysts with easily accessible pores [27]. This alternative, however, has only been explored by a few authors. Thus, Nakajima et al. [28] and Fang et al. [29] reported a method for preparing sulfonated silica-carbon composites in which the carbon layer was produced by the impregnation, polymerization and carbonization of a mixture of glucose and H_2SO_4 inside the pores of SBA-15 silica. However, these

authors failed to obtain a uniform carbon layer when > 20 % of carbon was deposited. The reason for this was that carbon was plugging the mesopore channel resulting in a microporous material and a decrease in catalytic activity as confirmed by the dimerization of α -methylstyrene. Likewise, Liu et al. described the synthesis of sulfonated silica-carbon composites using sucrose as carbon precursor and MCM-48 as silica substrate [30]. These materials were used to esterify acetic acid with *n*-butyl alcohol. They were also employed for esterifying caprylic acid, lauric acid and hexadecanoic acid with ethanol.

In the present work, we propose a novel method for producing sulfonated mesoporous silica-carbon composites made up of a thin layer of carbon with a high density of $-\text{SO}_3\text{H}$ groups covering the internal surface of the pores of three types of mesoporous silica. The method involves a mild surfactant removal procedure which allows the preservation of a high concentration of silanol groups inside the internal surface of the silica substrates. These silanol groups act as anchoring sites for the carbon precursor molecules

(*i.e.* 2,3-dihydroxynaphthalene) giving rise to a homogeneous layer of carbon coating the silica pores. Subsequent treatment of the silica-carbon samples with sulfuric acid produces sulfonated composites with a high concentration of $-\text{SO}_3\text{H}$ groups uniformly distributed along the porosity. We further prove

their successful application as solid acid catalysts in the esterification of several organic acids (*i.e.* maleic anhydride, succinic acid and oleic acid) with ethanol.

2. Experimental

2.1. Synthesis of the silica-carbon composites

Three types of mesostructured silica materials (*i.e.* SBA-15, KIT-6 and mesocellular silica) were employed for the preparation of the composites. The SBA-15 silica was synthesized according to the procedure reported by Zhao et al [31], whereas KIT-6 mesostructured silica and mesocellular silica (MS) were prepared as described by Kleitz et al [32] and Stucky et al [33] respectively. In order to remove the surfactant, the as-synthesized hybrid silica-surfactant materials were solvent-extracted using a mixture of 4 mL of HCl (37 wt %) and 200 mL of ethanol per gram of sample. This procedure was performed twice at 80 °C (reflux), and after each extraction, the silica was filtered, washed with ethanol and water, and dried [34].

The preparation of the silica-carbon composites was carried out according to the procedure reported by Nishihara et al. using 2,3-dihydroxynaphthalene (DN) as carbon precursor [25]. In a typical synthesis, 1.5 g of silica was added to a solution of 3 g of DN in 75 mL of acetone and the mixture was stirred for several hours at room temperature in a closed

vessel. Then, the acetone was allowed to evaporate at room temperature overnight and the sample was dried at 80 °C. The solid mixture was heat-treated at 300 °C for 1 h under a N₂ flow. The unreacted DN was removed by washing with acetone and the DN-silica composite was heat-treated under vacuum at temperatures in the 450–550 °C range for 2 h. The silica-carbon composites thus obtained were denoted as CX-Y, where X = S, K or MS for SBA-15, KIT-6 and meso-cellular silica respectively, and Y is the heat-treatment temperature.

2.2. Sulfonation of silica-carbon composites

Sulfonation was carried out by mixing 1 gram of silica-carbon composite with 25 mL of concentrated sulfuric acid (98%, Prolabo) in a 50 mL round-bottomed flask. The mixture was heated for 15 h at 150 °C under N₂. The solid was then washed (Soxhlet extraction) with distilled water until the washing water was completely free of sulphate ions. The resulting sulfonated silica-carbon composites were denoted as CSX-Y.

2.3. Characterization of the materials

Small and wide angle X-ray diffraction (XRD) patterns were obtained on a Siemens D5000 instrument operating at 40 kV and 20 mA, using CuK α radiation ($\lambda=0.15406$ nm). Scanning and Transmission Electron images (SEM and TEM) were taken on a Zeiss DSM 942 microscope and on a JEOL (JEM-2000 EX II)

microscope operating at 160 kV respectively. Nitrogen sorption isotherms were performed at -196 °C on a Micromeritics ASAP 2020 volumetric adsorption system. The BET surface area was deduced from the analysis of the isotherms in the relative pressure range of 0.04–0.20. The volume was calculated from the amount adsorbed at a relative pressure of 0.99. The pore size distributions (PSDs) were determined by applying the Kruk-Jaroniec–Sayari (KJS) method to the adsorption branch [35]. Diffuse reflectance Fourier-Transform Infrared (FT-IR) spectra of the materials were recorded on a Nicolet Magna-IR 560 spectrometer fitted with a diffuse reflection attachment. The carbonaceous matter content in the composites was deduced by thermogravimetric analysis on a CI Electronics system. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) was carried out on a Specs spectrometer, using MgK α (1253.6 eV) radiation from a double anode at 50 w. Binding energies for the high-resolution spectra were calibrated by setting C 1s to 284.6 eV. Temperature programmed desorption (TPD) experiments were performed in a chemisorption analyzer (Micromeritics, Autochem II) equipped with a mass spectrometer (OmniStar 3000). The Raman spectra were recorded on a Horiva (LabRam HR-800) spectrometer. The sulphonic acid density was estimated from the total sulphur content of each sample, as determined by elemental analysis on a LECO S-144DR analyzer. Acid densities were estimated by neutralization titra-

tion. The total content of acidic groups (i.e. $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{COOH}$ and $-\text{OH}$) and the content of the strongest acidic groups (i.e. $-\text{COOH}$ and $-\text{SO}_3\text{H}$ groups) were estimated by titration with NaOH (0.05 N) and NaHCO_3 (0.05 N), respectively. Then, carboxylic and hydroxyl densities were calculated from the combination of the titration results and the elemental sulphur content.

2.4. Catalytic activity of the sulfonated silica-carbon composites

The sulfonated mesoporous silica-carbon composites were employed as solid acids for the esterification of maleic anhydride, succinic acid and oleic acid with ethanol. In all the cases, Amberlyst 15 was taken as the reference catalyst, and ethanol was used in molar excess to steer the equilibrium towards the formation of ester. Prior to the reaction, all the catalysts were dried at $120\text{ }^\circ\text{C}$ for 3 h, except for Amberlyst-15 which was vacuum dried at $110\text{ }^\circ\text{C}$ for 4 h. The experiments were carried out by mixing the reactant and ethanol (see specific amounts in Table S1) in a 25 mL round-bottomed flask equipped with a reflux condenser and a magnetic stirrer. Once the mixture had reached the reflux temperature, the catalyst was added. Aliquots were periodically withdrawn and centrifuged to separate the solution from the catalyst. Analysis of the reaction mixtures was carried out in a HP 6890 series gas chromatograph equipped with a flame ionization detec-

tor (FID) and a HP-5 capillary column (30m x 0.25 mm x 0.25 μm).

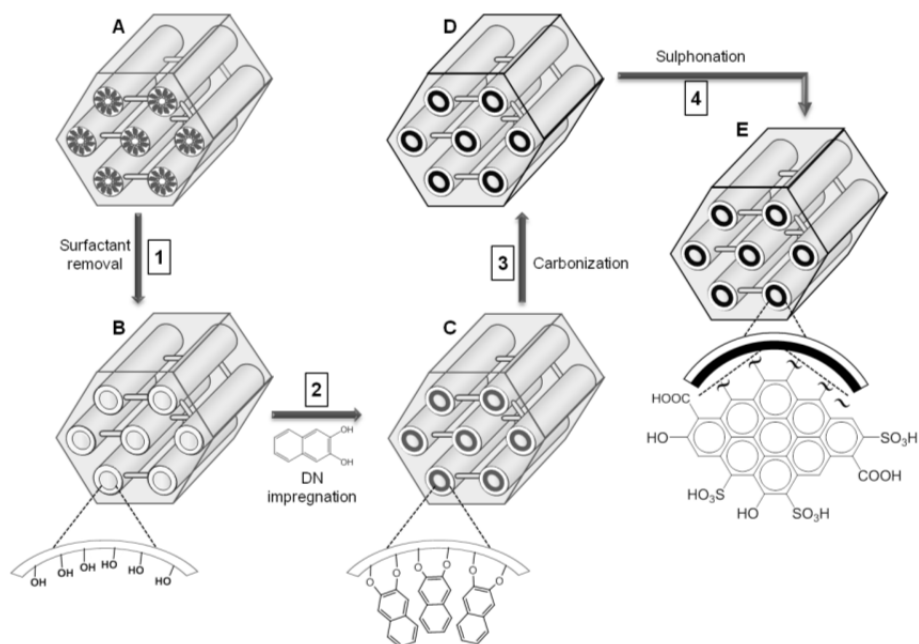
Recycling experiments were performed to determine the operational stability of the prepared catalysts. At the end of each esterification cycle, the catalyst was centrifuged, washed with acetone and dried before reuse.

3. Results and discussion

Mesoporous silica-carbon composites were prepared using three types of mesostructured silica, i.e. SBA-15, KIT-6 and mesocellular silica. 2,3-dihydroxynaphthalene (DN) was chosen as carbon precursor because a) its aromatic structure favours the formation of carbonaceous matter without specific heteroatoms and b) it has been reported as good precursor to obtain a thin carbon layer coating the silica pores [25]. The synthesis procedure for preparing sulfonated mesoporous silica-carbon composites is illustrated in Scheme 1. In a first step, the surfactant employed in the synthesis of silica was removed by means of a mild procedure (i.e. solvent extraction). The resulting silica was then impregnated with the carbon precursor (i.e. 2,3-dihydroxynaphthalene) which reacts with the silanol groups via a condensation reaction. This ensures uniform distribution of the carbon precursor inside the silica pores. Subsequently, the impregnated silica was heat treated at temperatures in the $450\text{--}550\text{ }^\circ\text{C}$ range. In this way, DN was converted into a carbonaceous material coating the silica

pores. Finally, the silica-carbon composite was treated with concentrated sulfuric acid, giving rise to the formation

of sulphonic groups attached to the carbon layer.



Scheme 1. Illustration of the method used to prepare mesostructured sulfonated silica-carbon composites. (A) Surfactant-silica, (B) Free surfactant silica, (C) DN-silica hybrid, (D) silica-carbon composite and (E) sulfonated silica-carbon composite.

3.1. Structural characteristics of the silica-carbon composites

As shown in Scheme 1, the silica-DN hybrid material is generated from the impregnated silica through condensation reactions between the silanol groups on the pore surface of the silica and the hydroxyl groups in DN [25]. Therefore, in order to maximize the amount of carbonaceous matter deposited within the silica pores, it is important to preserve a large number of surface silanol groups. In this work, to maintain a high concen-

tration of silanol groups, the surfactant was removed by means of a solvent-extraction procedure instead of by calcination [34]. The silica-carbon composites produced in this way contain around 30 wt % of carbonaceous matter (see Table 1). This amount is much greater than that obtained when the surfactant is eliminated by means of air calcination (< 20 wt %). This proves that the use of silica substrates with a large density of silanol groups is crucial to maximizing the amount of deposited carbon.

Table 1. Structural properties of the silica samples, and silica-carbon composites and sulfonated silica-carbon composites.

Silica Template	Sample	Carboneous matter (wt %) ^a	S _{BET} (m ² .g ⁻¹)	V _p (cm ³ .g ⁻¹) ^b	Pore size (nm) ^c
KIT-6	K	-	560	1.28	10.1
	CK-500	28.5	540	0.81	8.6
	CSK-500	34	590	1.00	10.2
SBA-15	S	-	510	1.10	10.4
	CS-500	28.7	490	0.73	8.7
	CSS-500	26.8	530	0.91	10.5
	C(S)	100	1080	1.05	3.9
Mesocellular silica	MS	-	570	2.21	30.0
	CMS-500	33	520	1.71	28.0
	CSMS-500	33	520	1.80	28.8

^a As deduced by TGA analyses.^b Pore volume determined at p/p₀=0.99.^c Maximum of pore size distribution.

Figure 1 shows the electron microphotographs of SBA-15, KIT-6 and MS silica samples and their corresponding silica-carbon composites. For all the silica-carbon composites, it can be seen that, despite the large amount of deposited carbon, they retain the morphology of the parent silica, there being no appreciable amounts of carbon deposits on the outer surface of the particles (Fig. 1). Interestingly, in the case of mesocellular silica it can be observed that the large mesopores are empty (Figures 1G and 1H). These results suggest that the carbon layer is exclusively located inside the silica pores. The incorporation of carbonaceous matter into the silica pores leads to a moderate reduction in the textural properties of the composites (BET surface area, pore volume and pore

size) with respect to the parent silicas (Table 1). The N₂ sorption isotherms (Figure 2), show a pronounced capillary condensation step at p/p₀ ~ 0.6 - 0.8, indicating the presence of well-developed and uniform mesopores. This is confirmed by the pore size distributions in Figure 2 (insets). These mesopores have a size in the 8-11 nm range in the case of SBA-15, KIT-6-based materials and ~ 28 nm in the case of the samples obtained from mesocellular silica. The thickness of the deposited carbon layer can be deduced from the difference between the mean pore size of silica and the silica-carbon composite. Thus, for the SBA-15, KIT-6/carbon composites, a carbon thickness of ~ 0.7 nm was recorded, which is equivalent to the thickness of two graphene sheets.

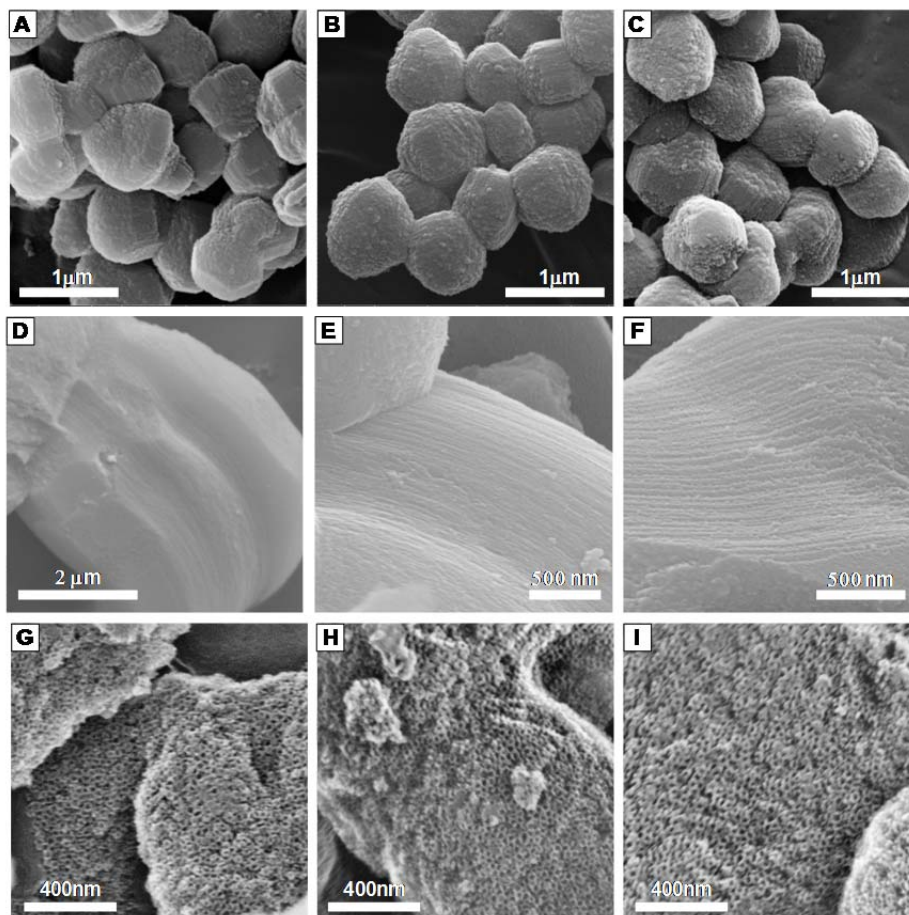


Figure 1. SEM micrographs of: SBA-15 (A), CS-500 (B), CSS-500 (C), KIT-6 (D), CK-500 (E), CSK-500 (F), MS (G), CMS-500 (H) and CSMS-500 (I).

that the structural order is maintained after carbonization (see Figure S1). This result is also confirmed by the TEM images of the SBA-15, KIT-6 and MS/carbon composites (Figure 3A, 3C and 3E respectively). These findings suggest a uniform distribution of the carbon deposited inside the pores of the silica. To obtain more information about the dis-

tribution of the carbon deposited inside the silica-carbon composites, we examined the structure of a templated carbon obtained by dissolving the silica skeleton of a SBA-15/carbon composite. SEM inspection revealed that the templated carbon particles are made up of a bundle of nanorods (Figure S2a). The templated carbon C(S) has a large

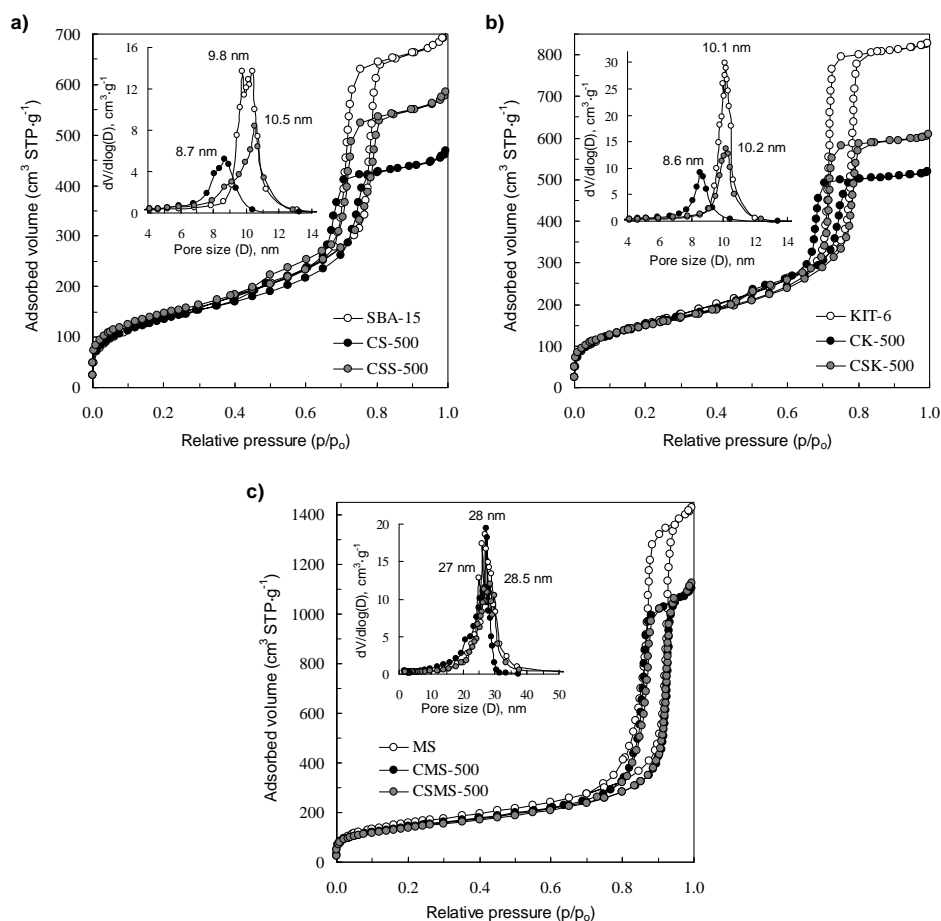


Figure 2. Nitrogen sorption isotherms and pore size distributions (insets) of the silica, silica-carbon composites, and sulfonated silica-carbon composites: (a) SBA-15, CS-500 and CSS-500; (b) KIT-6, CK-500 and CSK-500; (c) MS, CMS-500 and CSMS-500.

BET surface area (1080 m²·g⁻¹) and a high porosity predominantly made up of mesopores of uniform size centered at ~3.9 nm (see Figure S2b and Table 1). These data suggest that the carbon deposited inside the pores of the silica-carbon composites forms an interconnected structure uniformly distributed inside the porosity of the silica.

3.2 Sulfonated silica-carbon materials

In order to produce solid acid catalysts, the prepared silica-carbon composites were sulfonated following the synthesis procedure illustrated in Scheme 1. The SEM images in Figure 1 (1C, 1F and 1I) indicate that sulfonation does not entail any change in the morphology or particle size of the sulfonated composites.

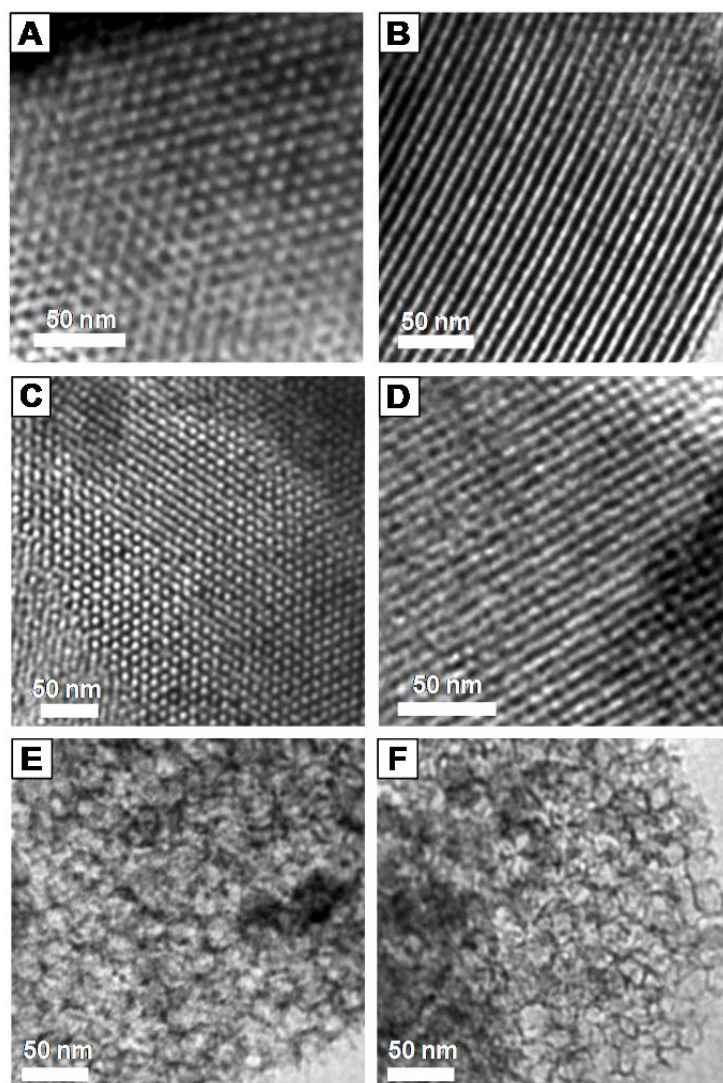


Figure 3. TEM images of: (A) CS-500, (B) CSS-500, (C) CK-500, (D) CSK-500, (E) CMS-500 and (F) CSMS-500.

What is more, comparison of the low angle-range XRD patterns (Figure S1) and TEM images (Figure 3) obtained for the parent silica materials and the corresponding sulfonated composites, reveals

that the pore structure is hardly affected at all by the carbonization-sulfonation steps. This is further supported by the analysis of the N_2 sorption isotherms in Figure 2 and Figure S3. Only a slight

modification of the textural parameters is observed for the carbonized or sulfonated samples in relation to the parent silica (see Table 1). It is worth noting that an increase in the values of surface area, pore volume and pore size is observed for the sulfonated samples with respect to non-sulfonated silica-carbon composites. This may be due to the fact that during the sulfonation stage, in parallel with the introduction of sulphonic groups, oxidation and dehydration reactions in the carbonaceous matter take place, leading to a partial gasification of the deposited carbon and an enhancement of the porosity [18,36]. This is confirmed by thermogravimetric analysis (data not shown), which reveals that the sulfonation process produces a loss in carbonaceous matter of ~ 5 wt %. It should be mentioned that, whereas the sulfonation of templated carbons causes the total destruction of their pore structure [37] or pore ordering [21], in the case of the silica-carbon composites the mesostructure is retained even after sulfonation. This is due to the fact that the silica framework acts as a support for the carbon layer, thereby avoiding its collapse [18,21,37].

3.3. Chemical properties of the sulfonated silica-carbon composites

Several works have shown that carbonization temperatures higher than 600 °C lead to well-structured carbons but ones which are highly resistant to functionalization. In contrast, moderate carbonization temperatures give rise to a partially

carbonized material which contains a large number of chemically reactive carbon sheets lacking in structural rigidity [18,38]. Silica-carbon composites can combine both characteristics, a structurally sound silica framework which preserves the mesoporous structure and makes the pores easily accessible to the reactants. At the same time a partially carbonized carbon layer would provide reactive aromatic carbon sheets that facilitate the attachment of $-\text{SO}_3\text{H}$ groups. To this end, sulfonation was carried out on silica-carbon composites carbonized at moderate temperatures (*i.e.* 450 , 500 and 550 °C). From the results listed in Table S2 it can be seen that the carbonization temperature in the 450 - 550 °C range hardly affects the textural properties or content of the $-\text{SO}_3\text{H}$ groups in the sulfonated composites.

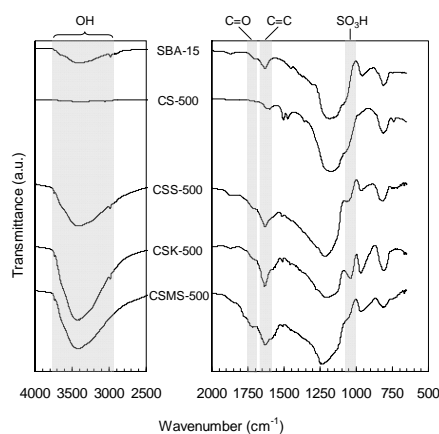


Figure 4. FTIR spectra for SBA-15, the corresponding composite (CS-500) and the three sulphonated silica-carbon composites carbonized at 500 °C (CSS-500, CSK-500 and CSMS-500).

The chemical nature of the functionalized carbon deposited inside the silica pores was investigated by infrared, X-ray photoelectron and Raman spectroscopic techniques.

A comparison of the FT-IR spectra for the silica (SBA-15), CS-500 silica-carbon composite and for sulfonated silica-carbon samples is presented in Figure 4. The SBA-15 silica exhibits two characteristic FT-IR bands at $1000\text{--}1300\text{ cm}^{-1}$ and $\sim 800\text{ cm}^{-1}$ corresponding to asymmetric and symmetric stretching vibrations of the Si-O-Si and a broad band at $2600\text{--}3800\text{ cm}^{-1}$ caused by the O-H stretching of H bonded O-H [39-41]. After the incorporation of carbon (*i.e.* the CS-500 sample), the characteristic FT-IR band associated to the OH stretching vibrations from silanol groups ($2600\text{--}3800\text{ cm}^{-1}$) completely disappears. This suggests that the carbon layer uniformly coats the silica pores. Moreover,

this sample exhibits several new peaks corresponding to C=C stretching vibrations at 1630 cm^{-1} and C-H out-of-plane deformation vibrations at 750 cm^{-1} [25]. In the case of the sulfonated samples (*i.e.* CSS-500, CSK-500 and CSMS-500), a new band appears at $1050\text{--}1080\text{ cm}^{-1}$ corresponding to a S=O symmetric stretching vibration, indicating that sulphonic groups are attached to the carbon surface [26]. The IR spectra of the sulfonated samples also show other bands assigned to O-H stretching ($3200\text{--}3700\text{ cm}^{-1}$) and C=O stretching (1740 cm^{-1}) vibrations, together with an increase in intensity of the C=C stretching vibration band ($\sim 1640\text{ cm}^{-1}$). The generation of these O-groups occurs because, in parallel with the insertion of $\text{-SO}_3\text{H}$ groups, oxidation reactions within the carbonaceous layer are taking place as a consequence of the action of sulphuric acid.

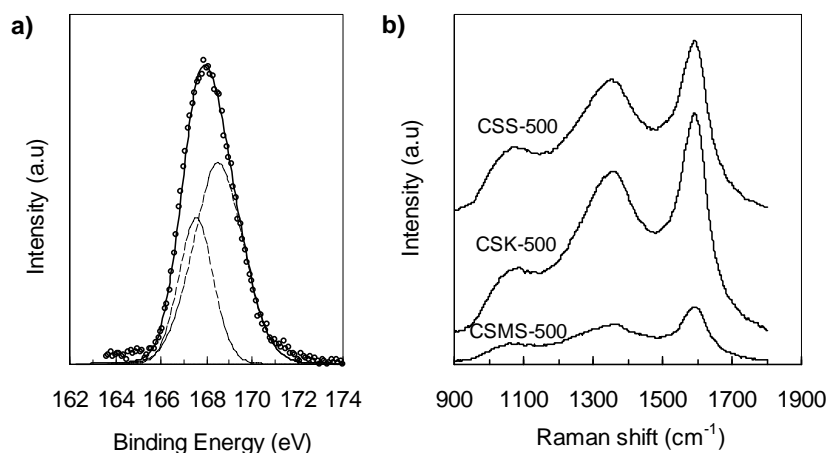
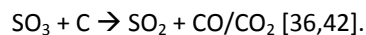


Figure 5. (a) S 2p core level XPS spectrum of the CSK-500 composite after removal of the silica with HF. (b) Raman spectra for the three sulfonated silica-carbon samples.

The nature of the sulphur functionalities present in the silica-carbon composites was further investigated by XPS. Figure 5a shows the S 2p core-level spectrum for a sulfonated KIT-6/carbon sample (CSK-500). It contains one single doublet at around 168 eV which is associated to -SO₃H groups [38,42]. The presence of sulphonic groups was also confirmed by Raman spectroscopy. The spectra shown in Figure 5b exhibit, in addition to the typical D and G-mode bands associated to benzene rings of amorphous carbon (1350 cm⁻¹) and graphene sheets (1580 cm⁻¹) [26,43], a band at 1150 cm⁻¹ that may be attributed to sulphonic groups [44].

In order to analyze the thermal stability of the sulphonic groups attached to the carbon layer, temperature programmed desorption (TPD) experiments were carried out. Figure 6 shows the TPD profiles for SO₂, CO and CO₂ obtained by thermal treatment of the sulfonated silica-carbon CSS-500 composite under an inert atmosphere. It can be seen that SO₂ evolution as a consequence of the decomposition of -SO₃H groups occurs in the 150 - 650 °C temperature range. This result shows that a temperature of 150 °C is the maximum temperature at which this material can be used as a solid acid catalyst. A large amount of CO and CO₂ is released in the same range of temperatures as that of SO₂ (see Figure 6). This occurs because of the decomposition of the -SO₃H groups, giving rise to the for-

mation of SO₃ that acts as an oxidant of the carbon according to the reaction:



Similarly, more CO and CO₂ may be generated at high temperatures as a result of the decomposition of the different oxygen acid groups (*i.e.* carboxylic acids, carboxylic anhydrides and phenols) produced during the sulfonation stage.

The acid functional groups (*i.e.* -SO₃H, -OH and -COOH) present in the sulphonated samples were quantified by elemental analysis (S content) and titration. The results, listed in Table 2, reveal that the sulfonated composites have a high acid density (2.5-4 mmol·g⁻¹). Strong acid groups associated to -SO₃H functionalities represent ~ 10 % of total acidity (0.25-0.4 mmol·g⁻¹). The rest corresponds to carboxylic (0.85-1.2 mmol·g⁻¹) and hydroxyl (1.6-2.4 mmol·g⁻¹) groups. Interestingly, the concentration of -SO₃H groups attached to the composites is greater than that reported by other authors for other types of sulfonated silica-carbon composites [28].

Table 2: Acid density of the sulphonated silica-carbon composites.

Catalyst	Acid density (mmol·g ⁻¹)			
	Total ^a	-SO ₃ H ^b	-COOH ^c	-OH ^d
Amberlyst 15	5.1	4.7	-	-
CSS-500	2.9	0.39	0.87	1.63
CSK-500	3.0	0.38	0.85	1.80
CSMS-500	3.9	0.35	1.19	2.36

^a Calculated by titration with NaOH (0.05 N);

^b Obtained by elemental analysis;

^c Calculated by titration with NaHCO₃ (0.05 N) and subtracting the -SO₃H content;

^d Estimated from the difference between the total, -SO₃H and -COOH acid densities.

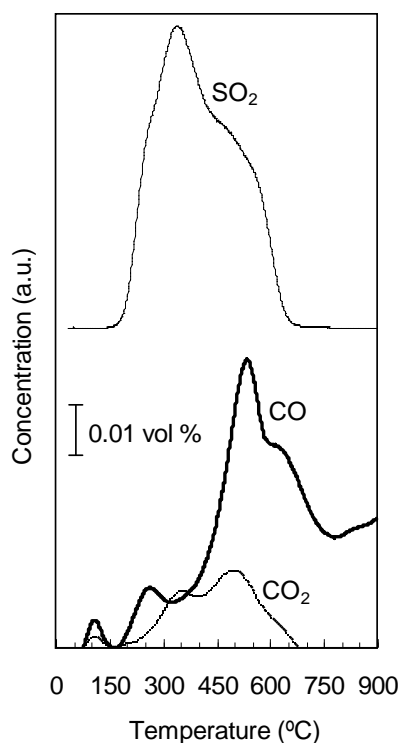


Figure 6. Concentration of the evolved gases during the CSS-500 TPD experiment. (Under argon and a heating rate of $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$).

3.3. Catalytic activity of the sulfonated silica-carbon composites

Bearing in mind the structural and chemical properties of sulfonated silica-carbon composites, we analyzed their use as solid acid catalysts in several esterification reactions of practical interest. The esterification reactions of maleic anhydride, succinic acid and oleic acid with ethanol were selected to examine the catalytic performance of these composites. The schemes of these esterifica-

tion reactions are shown in Figure 7 together with the profiles corresponding to the formation of diethyl maleate (DEM, Figure 7a), diethyl succinate (DIES, Figure 7b) and ethyl oleate (OE, Figure 7c). The catalytic performance of Amberlyst-15, which is used as reference, is also included in these figures. The values of the initial reaction rate, selectivity (S) and turnover frequency (TOF) are listed in Table 3. The results (Figure 7) reveal that the use of sulfonated composites gives rise to high product yields (*i.e.* 40–60 % DEM, 100 % DIES and 70–80 % OE), comparable to those obtained with a commercial solid acid such as Amberlyst-15. The initial reaction rates of Amberlyst-15 are higher than the values recorded for the sulfonated composites (see Table 3) due to the high $-\text{SO}_3\text{H}$ density of Amberlyst-15 (see Table 2). TOF is here defined as $(\text{mmol product})\cdot(\text{mmol } -\text{SO}_3\text{H})^{-1}\cdot(\text{h})^{-1}$ and it is used to compare catalytic performances in terms of intrinsic acid properties. A comparison of the TOF values of the different catalysts (Table 3) demonstrates that the sulfonated composites have considerably larger TOF values than those achieved with Amberlyst-15, indicating that they have a higher intrinsic catalytic activity. This may be due to the high hydrophilicity of sulfonated composites which facilitates the adsorption of a large amount of hydrophilic molecules such as ethanol and to the ready access of the reactants to the $-\text{SO}_3\text{H}$ sites which are located in easily approachable mesopores [45,46].

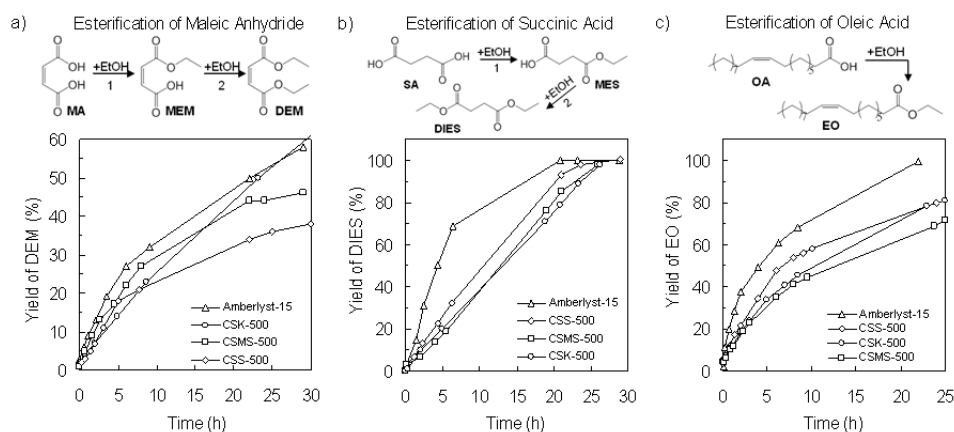
Table 3. Catalytic activity of Amberlyst-15 and the sulfonated silica-carbon composites treated at 500 °C in the esterification reactions.

Catalyst	Maleic anhydride esterification			Succinic acid esterification		Oleic acid esterification	
	Initial rate ^a ($\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$)	TOF ^b (h^{-1})	S (%) ^c	Initial rate ^a ($\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$)	TOF ^b (h^{-1})	Initial rate ^a ($\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$)	TOF ^b (h^{-1})
Amberlyst 15	6.5	5	93	1.2	0.9	7.4	5.6
CSS-500	2.5	38	>95	0.7	6.4	3.3	31
CSK-500	3.7	34	95	0.5	4.8	2.8	26
CSMS-500	3.4	35	>95	0.5	5.1	3.1	31

^a Initial rate of reaction, defined as the amount of product formed per unit of time and mass of catalyst.

^b TOF = Turnover frequency, defined as mmol product per mmol of active site ($-\text{SO}_3\text{H}$) and time.

^c S = Selectivity defined as $\text{DEM}/(\text{DEM}+\text{DEF}) \times 100$.

**Figure 7.** Illustration of the esterification reactions and the product formation profiles with time for: a) Maleic anhydride, b) Succinic acid and c) Oleic acid esterifications.

In the case of the esterification of maleic anhydride, the selectivity of this reaction is very important since, besides DEM, an undesirable trans-isomer product (diethyl fumarate, DEF) may also be formed. In this case, the sulfonated composites exhibited a better selectivity than Amberlyst-15. In order to evaluate the reusability of these acid catalysts, we examined the stability of a CSK-500 composite

during the esterification of maleic anhydride over 4 cycles. The results presented in Figure 8 show that DEM yields remained almost constant after four cycles, which confirms its reusability as catalyst.

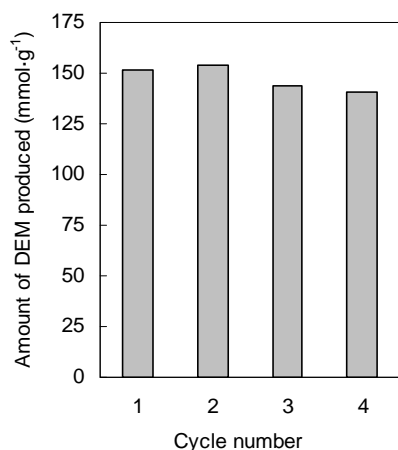


Figure 8. Reusability of the CSK-500 catalyst in the esterification of maleic anhydride with ethanol.

4. Conclusions

In summary, we have presented a novel synthesis procedure for the fabrication of solid acid catalysts consisting of a $-\text{SO}_3\text{H}$ functionalized carbon layer uniformly coating the pores of three mesoporous silica materials. The success of this strategy is based on the use of silica substrates with highly concentrated groups of silanol which can react via condensation reactions with the carbon precursor molecules (*i.e.* 2,3-dihydroxynaphthalene), thereby producing a layer of carbon that is uniformly distributed inside the silica pores. The resulting sulfonated silica-carbon composites have a high BET surface area (over $590\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$), a large pore volume ($1\text{--}1.8\text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$) and a porosity made up of uniform mesopores with a width of $\sim 10\text{ nm}$ to $\sim 29\text{ nm}$. In addition, these sul-

fonated materials are characterised by a high density of acidic groups ($-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{COOH}$, and $-\text{OH}$) attached to the deposited carbon layer. The combination of the textural and chemical properties of these materials gives rise highly effective solid acids with a large number of strong acid sites (*i.e.* $-\text{SO}_3\text{H}$) located inside wide and accessible mesopores. This ensures high mass transfer rates. These solid acids were investigated as catalysts for the esterification of maleic anhydride, succinic acid and oleic acid with ethanol. The results obtained show that these materials have a high intrinsic catalytic activity (TOF), which is superior to that of commercial solid acids such as Amberlyst-15. The reusability of these sulfonated composites has been confirmed in the case of the esterification of maleic anhydride with ethanol. The synthesis procedure reported in this study provides a new family of mesoporous silica-carbon materials that, due to their special properties, can be used not only as solid acid catalysts but also as catalytic supports and adsorbents for the immobilization of biomolecules and removal of heavy metals, by selecting the appropriate functional groups for the carbon layer.

Acknowledgments. This work was supported by Spanish MICINN (Project CQT2011-24776). M.S. and P.V.-V. acknowledge the *Ramon y Cajal* and *JAE-Predoc* contracts respectively.

References

- [1] A. Sivasamy, K. Cheah, P. Fornasiero, F. Kemausuor, S. Zinoviev, and S. Miertus, Catalytic Applications in the Production of Biodiesel from Vegetable Oils, *ChemSusChem* 2 (2009) 278-300.
- [2] P. T. Anastas and M. M. Kirchhoff, Origins, Current Status, and Future Challenges of Green Chemistry, *Acc. Chem. Res.* 35 (2002) 686-694.
- [3] J. H. Clark, Solid Acids for Green Chemistry, *Acc. Chem. Res.* 35 (2002) 791-797.
- [4] P. T. Anastas and J. B. Zimmerman, Peer Reviewed: Design Through the 12 Principles of Green Engineering, *Environ. Sci. Technol.* 37 (2003) 94A-101A.
- [5] T. Okuhara, Water-Tolerant Solid Acid Catalysts, *Chem. Rev.* 102 (2002) 3641-3666.
- [6] J. A. Melero, J. Iglesias, and G. Morales, Heterogeneous acid catalysts for biodiesel production: current status and future challenges, *Green Chem.* 11 (2009) 1285-1308.
- [7] A. Corma and A. Martinez, Zeolites and Zeotypes as catalysts, *Adv. Mater.* 7 (1995) 137-144.
- [8] M. A. Harmer and Q. Sun, Solid acid catalysis using ion-exchange resins, *Appl. Catal. A: Gen.* 221 (2001) 45-62.
- [9] M. A. Harmer, Q. Sun, A. J. Vega, W. E. Farneth, A. Heidekum, and W. F. Hoelderich, Nafion resin-silica nanocomposite solid acid catalysts. Microstructure-processing-property correlations, *Green Chem.* 2 (2000).
- [10] A. A. Kiss, A. C. Dimian, and G. Rothenberg, Solid Acid Catalysts for Biodiesel Production: Towards Sustainable Energy, *Adv. Synth. Catal.* 348 (2006) 75-81.
- [11] V. L. Budarin, J. H. Clark, R. Luque, and D. J. Macquarrie, Versatile mesoporous carbonaceous materials for acid catalysis, *Chem. Comm.* (2007).
- [12] S. Suganuma, K. Nakajima, M. Kitano, D. Yamaguchi, H. Kato, S. Hayashi, and M. Hara, Hydrolysis of cellulose by amorphous carbon bearing SO₃H, COOH, and OH groups, *J. Am. Chem. Soc.* 130 (2008) 12787-12793.
- [13] S. Suganuma, K. Nakajima, M. Kitano, H. Kato, A. Tamura, H. Kondo, S. Yanagawa, S. Hayashi, and M. Hara, SO₃H-bearing mesoporous carbon with highly selective catalysis, *Microp. Mesop. Mat.* 143 (2011) 443-450.
- [14] D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G. H. Fredrickson, B. F. Chmelka, and G. D. Stucky, Triblock Copolymer Syntheses of Mesoporous Silica with Periodic 50 to 300 Angstrom Pores, *Science* 279 (1998) 548-552.
- [15] D. Margolese, J. A. Melero, S. C. Christiansen, B. F. Chmelka, and G. D. Stucky, Direct Syntheses of Ordered SBA-15 Mesoporous Silica Containing Sulfonic Acid Groups, *Chem. Mater.* 12 (2000) 2448-2459.
- [16] D. Das, J. F. Lee, and S. Cheng, Sulfonic acid functionalized meso-

- rous MCM-41 silica as a convenient catalyst for Bisphenol-A synthesis, *Chem. Comm.* (2001) 2178-2179.
- [17] J. A. Melero, R. van Grieken, and G. Morales, Advances in the Synthesis and Catalytic Applications of Organosulfonic-Functionalized Mesoporous Materials, *Chem. Rev.* 106 (2006) 3790-3812.
- [18] R. Xing, Y. Liu, Y. Wang, L. Chen, H. Wu, Y. Jiang, M. He, and P. Wu, Active solid acid catalysts prepared by sulfonation of carbonization-controlled mesoporous carbon materials, *Microp. Mesop. Mat.* 105 (2007) 41-48.
- [19] X. Wang, R. Liu, M. M. Waje, Z. Chen, Y. Yan, K. N. Bozhilov, and P. Feng, Sulfonated Ordered Mesoporous Carbon as a Stable and Highly Active Protonic Acid Catalyst, *Chem. Mater.* 19 (2007) 2395-2397.
- [20] R. Liu, X. Wang, X. Zhao, and P. Feng, Sulfonated ordered mesoporous carbon for catalytic preparation of biodiesel, *Carbon* 46 (2008) 1664-1669.
- [21] L. Peng, A. Philippaerts, X. Ke, J. Van Noyen, F. De Clippel, G. Van Tendeloo, P. A. Jacobs, and B. F. Sels, Preparation of sulfonated ordered mesoporous carbon and its use for the esterification of fatty acids, *Catal. Today* 150 (2010) 140-146.
- [22] P. Lin, B. Li, J. Li, H. Wang, X. Bian, and X. Wang, Synthesis of Sulfonated Carbon Nanocage and Its Performance as Solid Acid Catalyst, *Cat. Lett.* 141 (2011) 459-466.
- [23] R. Liu, Y. Shi, Y. Wan, Y. Meng, F. Zhang, D. Gu, Z. Chen, B. Tu, and D. Zhao, Triconstituent Co-assembly to Ordered Mesoporous Polymer-Silica and Carbon-Silica Nanocomposites and Large-Pore Mesoporous Carbons with High Surface Areas, *J. Am. Chem. Soc.* 128 (2006) 11652-11662.
- [24] Y. Zhang, F. L.-Y. Lam, X. Hu, and Z. Yan, Formation of an ink-bottle-like pore structure in SBA-15 by MOCVD, *Chem. Comm.* (2008) 5131-5133.
- [25] H. Nishihara, Y. Fukura, K. Inde, K. Tsuji, M. Takeuchi, and T. Kyotani, Carbon-coated mesoporous silica with hydrophobicity and electrical conductivity, *Carbon* 46 (2008) 48-53.
- [26] P. Valle-Vigón, M. Sevilla, and A. B. Fuertes, Mesoporous silica-carbon composites synthesized by employing surfactants as carbon source, *Microp. Mesop. Mat.* 134 (2010) 165-174.
- [27] P. Gupta and S. Paul, Amorphous carbon-silica composites bearing sulfonic acid as solid acid catalysts for the chemoselective protection of aldehydes as 1,1-diacetates and for N-, O- and S-acylations, *Green Chem.* 13 (2011) 2365-2372.
- [28] K. Nakajima, M. Okamura, J. N. Kondo, K. Domen, T. Tatsumi, S. Hayashi, and M. Hara, Amorphous Carbon Bearing Sulfonic Acid Groups in Mesoporous Silica as a Selective Catalyst, *Chem. Mater.* 21 (2008) 186-193.

- [29] L. FANG, K. ZHANG, X. LI, H. Wu, and P. Wu, Preparation of a Carbon-Silica Mesoporous Composite Functionalized with Sulfonic Acid Groups and Its Application to the Production of Biodiesel, *Chinese Journal of Catalysis* 33 (2012) 114-122.
- [30] Y. Liu, J. Chen, J. Yao, Y. Lu, L. Zhang, and X. Liu, Preparation and properties of sulfonated carbon-silica composites from sucrose dispersed on MCM-48, *Chem. Eng. J.* 148 (2009) 201-206.
- [31] D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, B. F. Chmelka, and G. D. Stucky, Nonionic Triblock and Star Diblock Copolymer and Oligomeric Surfactant Syntheses of Highly Ordered, Hydrothermally Stable, Mesoporous Silica Structures, *J. Am. Chem. Soc.* 120 (1998) 6024-6036.
- [32] F. Kleitz, S. H. Choi, and R. Ryoo, Cubic Ia3d large mesoporous silica: synthesis and replication to platinum nanowires, carbon nanorods and carbon nanotubes, *Chem. Comm.* (2003) 2136-2137.
- [33] P. Schmidt-Winkel, W. Wayne, D. Zhao, P. Yang, B. F. Chmelka, and G. D. Stucky, Mesocellular Siliceous Foams with Uniformly Sized Cells and Windows, *J. Am. Chem. Soc.* 121 (1998) 254-255.
- [34] P. F. Fulvio, S. Picus, and M. Jaroniec, SBA-15-Supported Mixed-Metal Oxides: Partial Hydrolytic Sol-Gel Synthesis, Adsorption, and Structural Properties, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2 (2009) 134-142.
- [35] M. Kruk, M. Jaroniec, and A. Sayari, Application of large pore MCM-41 molecular sieves to improve pore size analysis using nitrogen adsorption measurements, *Langmuir* 13 (1997) 6267-6273.
- [36] X. Mo, D. E. López, K. Suwannakarn, Y. Liu, E. Lotero, J. Goodwin, and C. Lu, Activation and deactivation characteristics of sulfonated carbon catalysts, *J. Catal.* 254 (2008) 332-338.
- [37] J. Janaun and N. Ellis, Role of silica template in the preparation of sulfonated mesoporous carbon catalysts, *Appl. Catal. A: Gen.* 394 (2011) 25-31.
- [38] M. Okamura, A. Takagaki, M. Toda, J. N. Kondo, K. Domen, T. Tatsumi, M. Hara, and S. Hayashi, Acid-catalyzed reactions on flexible polycyclic aromatic carbon in amorphous carbon, *Chem. Mater.* 18 (2006) 3039-3045.
- [39] R. S. McDonald, Surface Functionality of Amorphous Silica by Infrared Spectroscopy, *J. Phys. Chem.* 62 (1958) 1168-1178.
- [40] B. A. Morrow and A. J. McFarlan, Infrared and gravimetric study of an aerosil and a precipitated silica using chemical and H/D exchange probes, *Langmuir* 7 (1991) 1695-1701.
- [41] A. Zecchina, S. Bordiga, G. Spoto, L. Marchese, G. Petrini, G. Leofanti, and M. Padovan, Silicalite characterization. 2. IR spectroscopy of the interaction of carbon monoxide with internal and external hydroxyl

- groups, *The Journal of Physical Chemistry* 96 (1992) 4991-4997.
- [42] P. Valle-Vigón, M. Sevilla, and A. B. Fuertes, Synthesis of Uniform Mesoporous Carbon Capsules by Carbonization of Organosilica Nanospheres, *Chem. Mater.* 22 (2010) 2526-2533.
- [43] T. Jawhari, A. Roid, and J. Casado, Raman spectroscopic characterization of some commercially available carbon black materials, *Carbon* 33 (1995) 1561-1565.
- [44] G. Socrates, *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies*, Wiley, New York 2005.
- [45] A. Takagaki, M. Toda, M. Okamura, J. N. Kondo, S. Hayashi, K. Domen, and M. Hara, Esterification of higher fatty acids by a novel strong solid acid, *Catal. Today* 116 (2006) 157-161.
- [46] K. Nakajima, M. Hara, and S. Hayashi, Environmentally Benign Production of Chemicals and Energy Using a Carbon-Based Strong Solid Acid, *J. Am. Ceram. Soc.* 90 (2007) 3725-3734.

Supplementary Information

Sulfonated mesoporous silica-carbon composites and their use as solid acid catalysts

Patricia Valle-Vigón, Marta Sevilla, Antonio B. Fuertes*

Instituto Nacional del Carbón (CSIC), P.O. Box 73, 33080-Oviedo Spain

*Corresponding author. E-mail address: abefu@incar.csic.es (A.B. Fuertes).

Table S1. Specific reactant amounts for the three esterification reactions.

Organic acid	Catalyst weigh (g)	Organic acid (mmol)	Ethanol (mmol)	(Ethanol: organic acid) mol ratio
Maleic anhydride	0.2	60	370	6
Succinic acid	0.1	5	400	80
Oleic acid	0.2	25	250	10

Table S2. Physical properties of the sulphonated silica-carbon composites carbonized at different temperatures.

Sample	Code	Carbon (wt %)	S_{BET} ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	V_p ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$) ^a	Pore size (nm) ^b	SO_3H ($\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$)
KIT-6/C-SO ₃ H	CSK-450	32.5	600	1.1	11.4	0.40
	CSK-500	34	590	1.00	11	0.39
	CSK-550	28.9	550	0.93	11.2	0.33
SBA-15/C-SO ₃ H	CSS-450	29	500	0.95	11	0.37
	CSS-500	28.7	480	0.81	11.2	0.38
	CSS-550	25.8	420	0.75	11	0.30
MS/C-SO ₃ H	CSMS-450	33.7	480	1.53	28.4	0.46
	CSMS-500	33	520	1.8	28.8	0.35
	CSMS-550	26.7	520	1.97	30.1	0.26

^a Pore volume determined at $p/p_0=0.99$; ^b Maximum of pore size distribution.

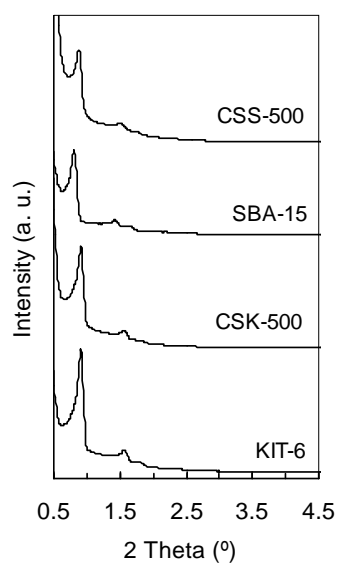


Figure S1. XRD patterns in the low-angle region of the mesostructured silica materials and the corresponding sulfonated silica-carbon composites.

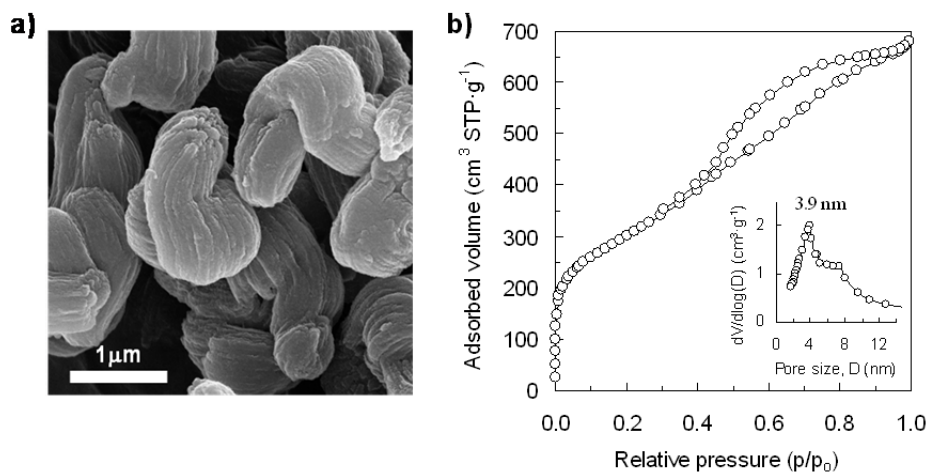


Figure S2. (a) SEM micrograph and (b) nitrogen sorption isotherm and pore size distribution (inset) for the templated carbon C(S) obtained by dissolving the silica skeleton of a SBA-15/carbon composite.

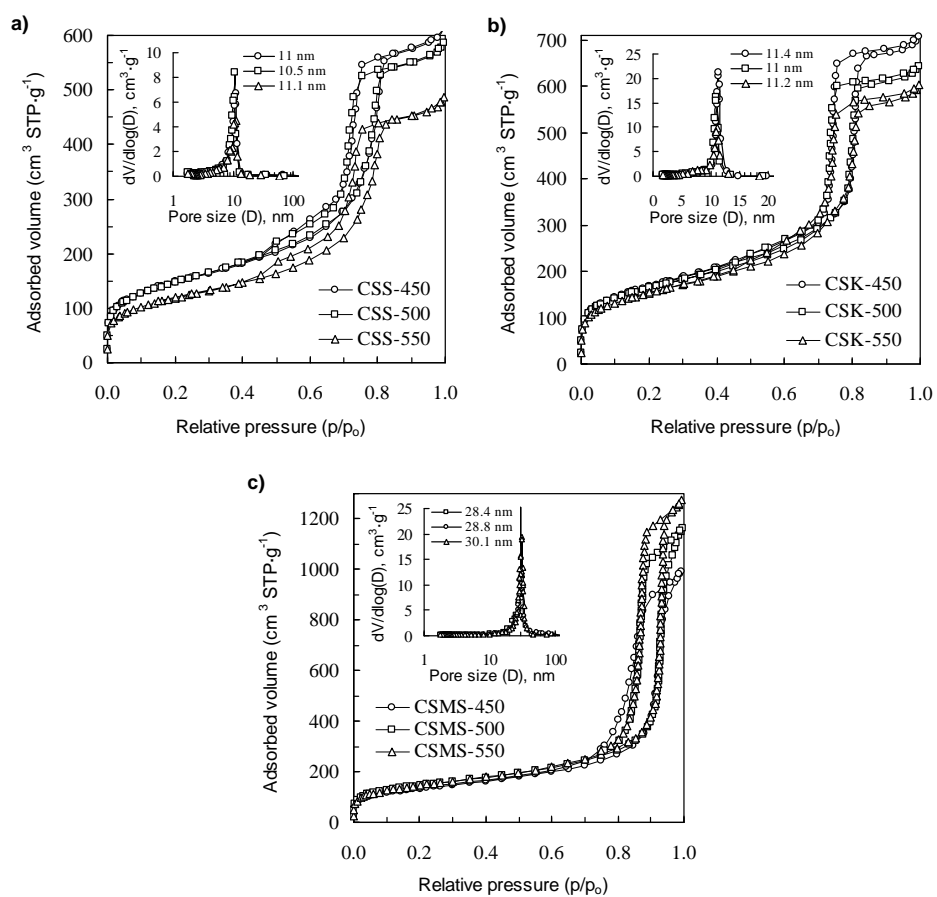


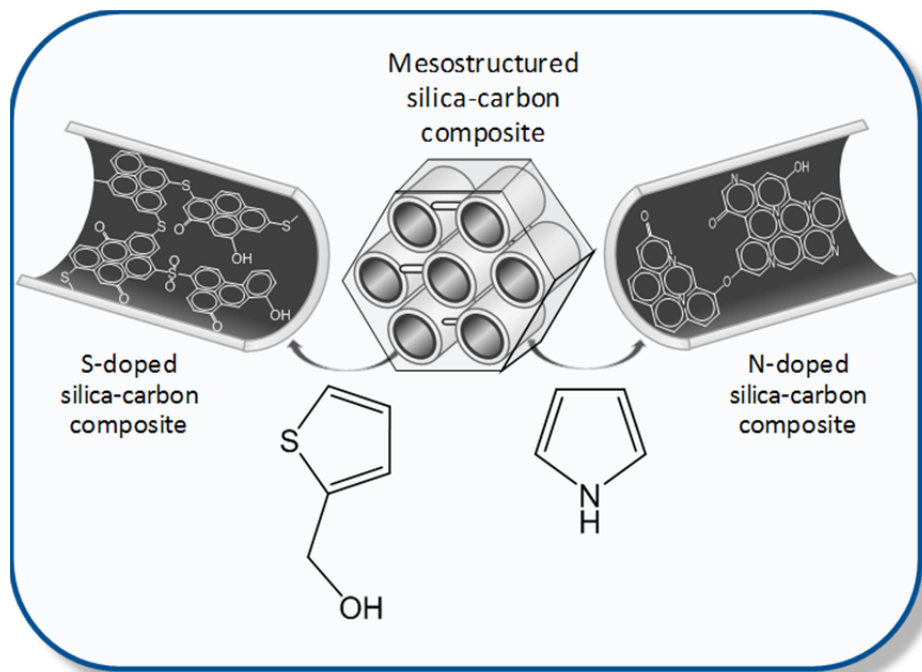
Figure S3. Nitrogen sorption isotherms and pore size distributions (insets) of the sulfonated silica-carbon composites carbonized at different temperatures: (a) SBA-15/C-SO₃H, (b) KIT-6/C-SO₃H and (c) MS/C-SO₃H.

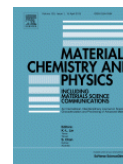
6.4. Artículo IV

Functionalization of mesostructured silica-carbon composites

Patricia Valle-Vigón, Marta Sevilla and Antonio B. Fuertes*

Materials Chemistry and Physics 139, 2013, 281-289.





Functionalization of mesostructured silica-carbon composites

Patricia Valle-Vigón, Marta Sevilla, Antonio B. Fuertes*

Instituto Nacional del Carbón (CSIC), P.O. Box 73, 33080-Oviedo Spain

ARTICLE INFO

Article history:

Received 4 September 2012
Received in revised form
11 December 2012
Accepted 13 January 2013
Available online 1 June 2010

Keywords:

Composite Materials; Polymers
Nanostructures; Coatings
Fourier transform infrared spectroscopy
(FTIR);
X-ray photo-emission spectroscopy
(XPS); Surface properties

ABSTRACT

A strategy for synthesizing highly functionalized porous silica-carbon composites made up of a sulphur- or nitrogen-doped carbon layer coating the pores of two mesostructured silica samples (*i.e.* SBA-15 and KIT-6) is presented. The synthesis scheme involves several steps: a) infiltration of the silica pores by sulphur-rich (thiophene) or nitrogen-rich (pyrrole) monomers, b) *in situ* polymerization of these precursors to form polythiophene or polypyrrole, and c) carbonization of the polymers. The resulting silica-carbon composites contain ~25 wt % of carbonaceous matter and a large number of nitrogen and sulphur functional groups attached to the deposited carbon (up to 4.2 wt % of nitrogen and 6.1 wt % of sulphur). The structural characteristics of the parent silica are retained in the composite materials, which exhibit high surface area, large pore volume and a well-ordered porosity made up of uniform mesopores.

*Corresponding author. E-mail address: abefu@incar.csic.es (A.B. Fuertes).
<http://dx.doi.org/10.1016/j.matchemphys.2013.01.036>

1. Introduction

Mesostructured silica materials have become the focus of widespread attention due to their unique properties: a) a well-defined morphology, size and porosity, b) a large porosity made up of uniform mesopores in the 2-10 nm range, c) a well-organized pore arrangement (2D hexagonal, wormhole, 3D cubic, etc) and d) an ability to attach a variety of functional groups [1]. These properties make mesoporous silica materials attractive for a broad range of

applications, *e.g.* as catalytic supports [2], selective adsorbents [3], drug delivery carriers [4], supports for the immobilization of biomolecules [5], etc. These materials have also been used as templates for the fabrication of mesoporous carbons that exhibit complementary properties with respect to the silica [6]. For example such carbons have very large porosity in the mesopore range, a good electrical conductivity and an excellent chemical stability. These proper-

ties make them especially useful for energy storage (in supercapacitors and Li-ion batteries), [7] gas storage [8], as carriers for enzyme immobilization [9], and as adsorbents [10].

In spite of their practical interest, mesoporous silica materials have several drawbacks that limit their applicability. They have a poor electrical conductivity and the introduction of organic functionalities entails complex and expensive procedures. Thus, the controlled incorporation of a certain amount of carbon into the silica pores could open up new possibilities for the application of these materials. Indeed, a silica-carbon composite would combine the structural properties of silica (*i.e.* uniform and large mesopores, and a well-defined pore arrangement) with those characteristic of carbon materials, such as a good electrical conductivity and easy functionalization. Thus, the incorporation of different types of functional groups to the carbon layer would extend the range of potential applications even further. Several synthesis strategies have been reported for coating silica mesopores with a carbon layer. Thus, Zhang et al. [11] and He et al. [12] reported modifying the size of the pore entrances of SBA-15 by depositing a carbon layer using a chemical vapor deposition technique. The usual procedure for preparing silica-carbon composites consists in attaching organic moieties to the silica surface followed by a carbonization step [13-15]. Yokoi et al. [16] fabricated silica-

carbon composites by means of an esterification method, based on the esterification of furfuryl alcohol with silanol groups on the pore walls of SBA-15 followed by a carbonization step. Recently, we reported a new method for fabricating silica-carbon composites whereby the carbon layer coating the silica pores is produced by carbonizing the surfactant employed as structure-directing agent in the synthesis of mesostructured silica [17].

The ability of graphene layers to covalently attach heteroatoms (*e.g.* O, N, S) has been normally exploited in order to incorporate oxygen, nitrogen or sulphur-based functional groups into carbonaceous materials [18]. In the present work, this approach is adopted in order to incorporate nitrogen and sulphur functionalities into a layer of carbon deposited inside the pores of silica. The incorporation of such functionalities may enhance the range of potential applications of silica-carbon composites. Indeed, it has been reported that N-doped carbons exhibit a much better performance as supercapacitors [19], for the capture of CO₂ [20], and for the removal of contaminants and heavy metals from aqueous media [21] due to their basic character and enhanced electrical conductivity. On the other hand, S-doped carbons show an excellent behaviour as catalytic supports due to the intense interaction of sulphur with metal nanoparticles [22]. In addition, they are good sorbents for certain heavy metals such

as mercury [23]. In the present work we fabricated carbon-coated mesostructured silica materials by incorporating nitrogen or sulphur functionalities into the carbon layer. Two types of mesostructured silica materials (*i.e.* SBA-15 and KIT-6) were selected as substrates for these experiments. The synthesis strategy adopted involves the following steps: i) filling the silica pores with a monomer rich in nitrogen (pyrrole) or sulphur (thiophene), ii) *in situ* polymerization of these precursors to form polypyrrole or polythiophene and iii) carbonization of the polymer. Transmission electron microscopy (TEM), scanning electron microscopy (SEM), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), infrared spectroscopy (IR), thermogravimetric analysis (TGA) and physisorption

analysis were used to investigate the morphology, crystalline structure, chemical properties and textural characteristics of the synthesised silica-carbon composites.

2. Experimental

2.1. Synthesis of functionalized silica-carbon composites

2.1.1. Preparation of the silica samples

SBA-15 and KIT-6 mesostructured silica materials were used to prepare the composites. SBA-15 silica was synthesised according to the procedure reported by Zhao et al. [24]. In a typical synthesis, the silica source (TEOS) was added to an aqueous solution containing HCl and surfactant (starting mol ratio: TEOS/surfactant/HCl/H₂O=1/0.017/5.7/193).

Table 1. Physical properties of the silica materials (calcined at 500 °C) and functionalized silica-carbon composites (heat-treated at 500 and 800 °C).

Type of material	Sample	Carbonaceous matter (wt %) ^a	N or S content ^b		Textural properties		
			N (wt %)	S (wt %)	S _{BET} (m ² ·g ⁻¹)	V _p (cm ³ ·g ⁻¹) ^c	Pore size (nm) ^d
Silica	SBA-15	-	-	-	670	1.25	9.8 (1.4)
	KIT-6	-	-	-	680	1.26	11 (0.9)
N-doped Composite	SCN-500	23.7	3.6	-	480	0.72	8.3 (1.6)
	SCN-800	23.1	1.6	-	390	0.56	7.6 (1.5)
	KCN-500	25.7	4.2	-	510	0.82	10.2 (1.0)
	KCN-800	20.1	1.6	-	440	0.62	8.8 (1.3)
S-doped Composite	SCS-500	26.6	-	5.1	490	0.69	8.7 (1.6)
	SCS-800	22.9	-	0.9	340	0.56	8.5 (1.6)
	KCS-500	23.8	-	6.1	570	0.86	10.3 (0.9)
	KCS-800	20.6	-	1.9	490	0.74	9.5 (0.8)
Templated Carbons	CN(S)-800	-	6.7	-	830	2	4.3
	CS(S)-800	-	-	3.9	840	1.6	3.9

^a Carbonaceous matter consists not only of pure carbon but also other associated heteroatoms.

^b Heteroatom content in composite materials.

^c Pore volume determined at p/p₀=0.99.

^d Maximum of pore size distribution, (the full width at half maximum (in nm) of the pore size distribution is given in parentheses).

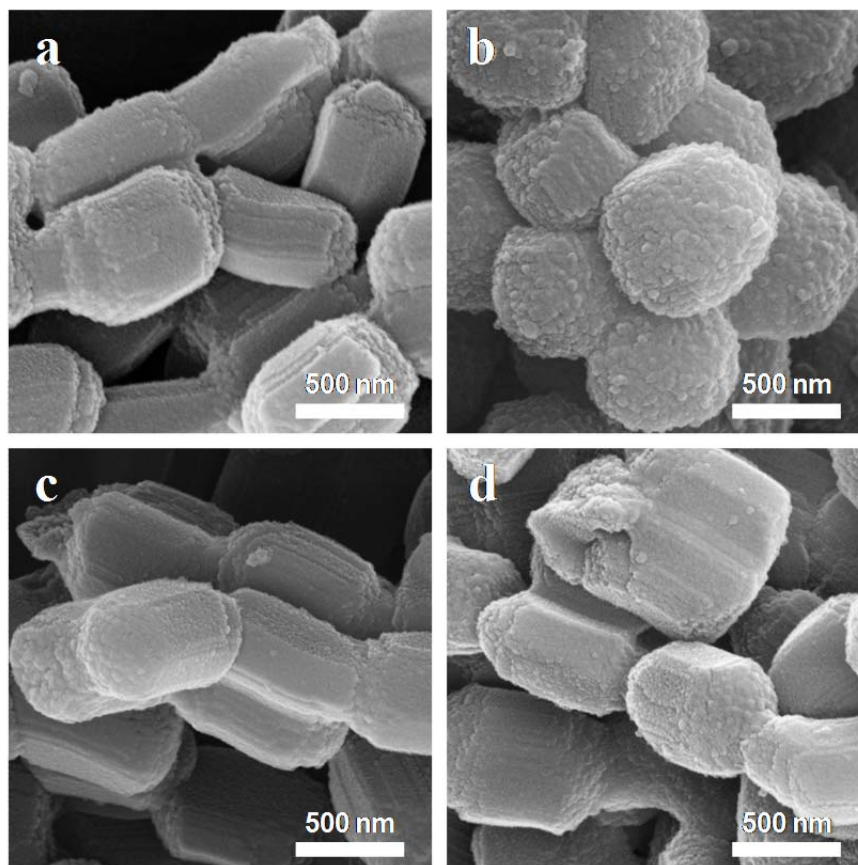


Figure 1. SEM micrographs of a) SBA-15, b) SCN-500, c) SCS-500 and d) SCS-800.

The mixture was then magnetically stirred until the TEOS was well-dispersed. Next, it was placed in a closed Teflon vessel and stirred for 20 h at 35 °C and allowed to age at a temperature of 135 °C. The solid product obtained was separated by centrifugation, washed with distilled water and ethanol and dried at 100 °C. KIT-6 silica was prepared as described by Kleitz et al. [25]. Once the surfactant had dissolved in an aqueous solution containing HCl,

n-butanol was added (starting mol ratio: TEOS/P123/HCl/H₂O/BuOH = 1/0.017/1.83/195/1.31). The mixture was maintained under stirring at 35 °C for 1 h. Then, TEOS was added and the resulting mixture was kept under stirring for 24 h at 35 °C and subsequently heated under static conditions for 24 h at 130 °C. The solid obtained was separated by centrifugation, washed with distilled water and ethanol and dried at 100 °C.

2.1.2. Synthesis of N-doped composites

Polypyrrole was introduced into the pores of calcined silica according to the procedure reported by our group elsewhere [26]. Briefly, the silica calcined at 550 °C was kept in contact with pyrrole vapour at 40 °C for 20 h. The resulting solid, containing around 30 wt % pyrrole, was then immersed in an aqueous solution of FeCl₃ (0.5 M), as polymerization catalyst, at room temperature for 2 h. Afterwards, the silica impregnated with polypyrrole was collected by filtration, washed with abundant distilled water and acetone, and dried at 60 °C under vacuum. Finally, the silica-polymer composite was carbonized under vacuum up to the desired temperature. The carbonized samples were denoted as XCN-*y* where *X* is S or K for the SBA-15 or KIT-6 silica substrates respectively and *y* is the carbonization temperature in °C.

2.1.3. Synthesis of S-doped composites

First, the pores of the calcined silica samples were impregnated with *p*-toluenesulfonic acid to increase surface acidity. In a typical experiment, the silica samples were impregnated with *p*-toluenesulfonic acid (>98 %, Aldrich) (0.5 M in ethanol) for 1 h, filtered, washed with a small volume of ethanol and dried at 80 °C. Afterwards, a solution of 2-thiophenemethanol (Aldrich) in acetone was infiltrated into the porosity of the silica (~0.9 g of 2-thiophenemethanol per gram of silica). Subsequently, the impregnated sample

was heated to 100 °C for 16 h to polymerize the monomer and the resulting brown powder was carbonized up to 500 °C or 800 °C under vacuum for 1 h (heating rate: 5 °C/min). The carbonized samples were denoted as XCS-*y* where *X* is S or K for the SBA-15 or KIT-6 silica substrates respectively and *y* is the carbonization temperature in °C.

2.1.4. Templated carbons obtained from the functionalized composites

Nitrogen- and sulphur-rich templated carbons were obtained by dissolving the silica framework (HF, 40 wt %) in the silica-carbon composites. The resulting carbon samples were denoted as CN(*X*)-*y* or CS(*X*)-*y* for the nitrogen or sulphur doped carbons respectively (*X* and *y* as indicated above).

2.2. Characterisation of the materials

Small and wide angle X-ray diffraction (XRD) patterns were obtained on a Siemens D5000 instrument operating at 40 kV and 20 mA and using CuK α radiation ($\lambda=0.15406$ nm). Nitrogen sorption isotherms were performed at -196 °C on a Micromeritics ASAP 2020 volumetric adsorption system. The Brunauer-Emmet-Teller (BET) surface area was deduced from an analysis of the isotherms in the relative pressure range of 0.04-0.20. The pore volume was calculated from the amount adsorbed at a relative pressure of 0.99. The pore size distributions (PSDs) were determined by Transmission electron micrographs (TEM) were taken on a JEOL (JEM-2000

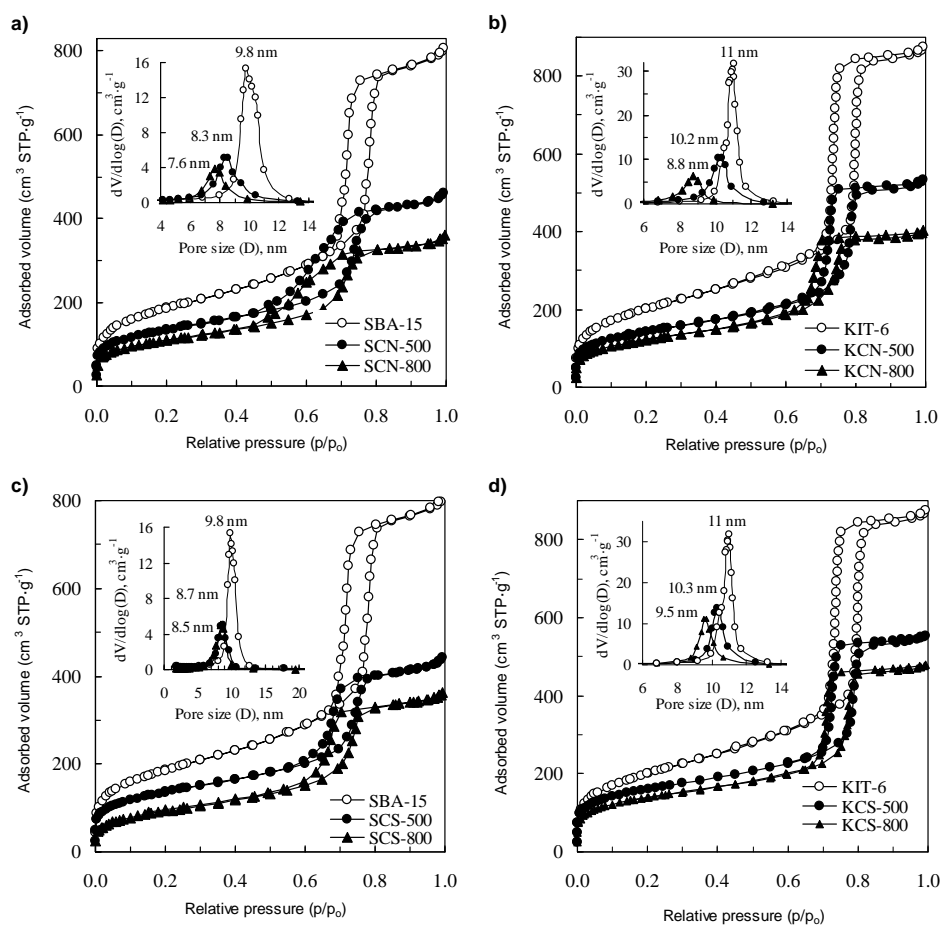


Figure 2. Nitrogen sorption isotherms and pore size distributions (insets) of the silica and N- or S-doped silica-carbon composites carbonized at 500 and 800 °C. (a) SBA-15 and N containing SBA-15/carbon composites; (b) KIT-6 and N containing KIT-6/carbon composites; (c) SBA-15 and S-doped SBA-15/carbon composites, and (d) KIT-6 and S-doped KIT-6/carbon composites.

EX II) microscope operating at 160 kV. applying the Kruk–Jaroniec–Sayari (KJS) method to the adsorption branch [27]. Diffuse reflectance Fourier-Transform Infrared (FT-IR) spectra of the materials were recorded on a Nicolet Magna-IR 560 spectrometer fitted with a diffuse reflection attachment. The percentage

of carbonaceous material in the composites was deduced by thermogravimetric analysis which was performed on a CI Electronics system. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) was carried out on a Specs spectrometer, using MgK α (1253.6 eV) radiation from a double anode at 50 w. Binding energies for the

high-resolution spectra were calibrated by setting C 1s to 284.6 eV. The chemical composition of the samples was determined by elemental analysis using a LECO CHNS-932 analyzer and the total sulphur content was corroborated by means of a LECO S-144DR device.

3. Results and discussion

3.1. Structural properties

3.1.1. Silica-carbon composites

Nitrogen and sulphur functionalized silica-carbon composites were prepared using two types of mesoporous silica as starting materials, *i.e.* SBA-15 and KIT-6. The physical and chemical properties of the mesostructured silica substrates and the corresponding functionalized silica-carbon composites are summarized in Table 1. The silica-carbon composites contain around 20-25 wt % of carbonaceous matter, which decreases slightly as the carbonization temperature increases from 500 °C to 800 °C. Figure 1 shows the SEM images for the SBA-15 silica (Figure 1a) and the SBA-15/carbon composites with N or S (Figures 1 b, 1 c and 1 d). Both the silica and composite particles have a similar particle size ($\sim 1 \mu\text{m}$). It can be seen that for the silica-carbon particles doped with S the external appearance of the particles is similar to that of the silica indicating that the carbon layer has been deposited exclusively inside the pore network (Figures 1 c and 1 d). In contrast, in the case of the silica-carbon samples doped with N

(Figure 1 b), the external surface of the particles shows a certain roughness, which suggests that a fraction of the deposited carbon is coating the silica particles.

Because most of the deposited carbonaceous matter is inside the pores of the silica, it is to be expected that the silica-carbon composites will show a reduction in their textural properties with respect to the parent silica. This is confirmed by the results presented in Table 1, which reveal that the silica-carbon composites show, in relation to the silica samples (SBA-15 and KIT-6), a moderate reduction in their BET surface area, pore volume and pore size. This result suggests that there is no blockage of the pores by the deposited carbon. It can also be seen that the reduction in textural properties is more pronounced in the case of the composites treated at 800 °C than in those prepared at 500 °C. This may be due to thermal shrinkage of the silica framework, which becomes more pronounced as the carbonization temperature increases [28]. Figure 2 shows the nitrogen sorption isotherms and the pore size distributions (inset) corresponding to the two silica samples and the silica-carbon composites obtained by carbonization at 500 °C and 800 °C. All the isotherms exhibit a type IV pattern with a well-defined capillary condensation step at $p/p_0 \sim 0.6-0.8$, which is indicative of a well-developed mesoporosity. This is confirmed by the pore size distributions, depicted in the insets of

Figure 2, which show that the porosity of both the silica and the composites is made up of uniform mesopores ranging from 8 to 11 nm. It can be seen that as a consequence of the deposition of the carbon layer, there is a reduction in the mean pore size. For example, whereas the pore size of the SBA-15 silica calcined at 500 °C is ~ 9.8 nm, the SCN-500 composite has a pore size of ~ 8.3 nm. The thickness of the deposited carbon layer can be deduced from the difference between the mean pore size of the silica-carbon composite and that of the silica. This means that the carbon layer has a thickness of around 0.7 nm (approximately equivalent to the thickness of two graphene sheets) which is similar to the size deduced by Nishihara et al. for SBA-15/carbon composites prepared by using 2,3-dihydroxynaphthalene as carbon source [13]. The composites prepared at 800 °C also exhibit a reduction in pore size, but in this case it is due to shrinkage of the silica framework, as the temperature increases rather than to any modification in the thickness of the carbon layer.

The low-angle range XRD patterns depicted in Figure 3 corresponding to the composites derived from SBA-15 evidence that the incorporation of carbon does not affect the structural order of the silica-carbon composites with respect to the silica. Like the calcined silica samples, the silica-carbon composites

display well-resolved XRD peaks, which are assigned to reflections characteristic of a 2D $p6mm$ hexagonal silica mesostructure (SBA-15). These results are in agreement with TEM images, displayed in Figure 4, for the SBA-15 and derived composites (taken along the channel direction and perpendicular to it). It can be seen that the structural order characteristic of the parent silica is still retained in the composites. The KIT-6/carbon composites also retain the structural order of the parent silica as can be deduced from the well-resolved low-angle XRD patterns in Figure S1a.

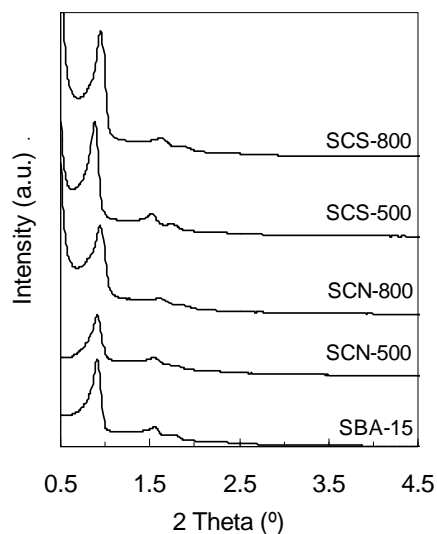


Figure 3. XRD patterns in the low-angle region of the mesostructured SBA-15 silica and the corresponding functionalized silica-carbon composites carbonized at 500 and 800 °C.

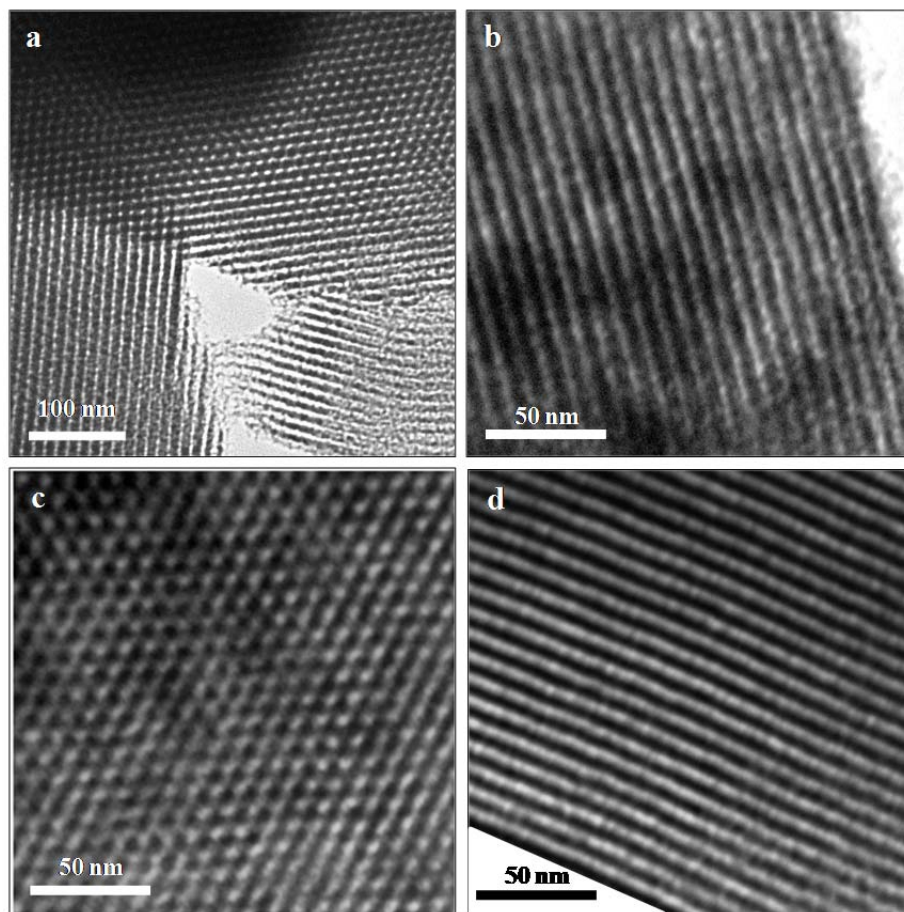


Figure 4. TEM micrographs of SBA-15 silica (a); N-doped carbon-silica composites treated up to 500 °C, SCN-500 (b) and 800 °C, SCN-800 (c) and S-doped carbon-silica samples carbonized at 800 °C, SCS-800 (d).

3.1.2. Templated carbons

Mesoporous carbons doped with N or S were obtained by dissolving the silica skeleton in the silica-carbon composites. The textural properties of the templated carbons (N-doped and S-doped) obtained from the SBA-15 silica were analyzed. Their nitrogen sorption isotherms and pore size distributions are presented in

Figure 5 and Table 1 respectively. The results show that these carbons have a large specific surface area and a porosity that is predominantly made up of mesopores with a mean pore size of ~ 4 nm. What is more, they retain the mesostructural order of the parent silica, as can be deduced from the low-angle range XRD patterns (see Figure S1b) and TEM images

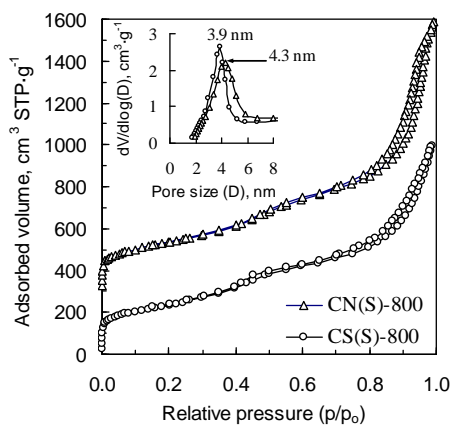


Figure 5. N₂ sorption isotherms (with PSDs inset) of the carbons obtained from the functionalized silica-carbon composites treated at 800 °C.

shown in Figure 6. The fact that the templated carbons exhibit a well-defined mesostructure suggests that the carbon in the silica-carbon composites is interconnected and uniformly distributed within the pore network. It is also worth mentioning that these templated carbons combine a high surface area and mesoporous structure with a large amount of nitrogen in the case of the CN(S)-800 sample (6.7 wt % N) and sulphur in the case of CS(S)-800 (3.9 wt % S) (see Table 1). Clearly, the combination of these two properties would make these materials useful in several areas such as supercapacitors, CO₂ capture, catalytic supports or sorbents [18]

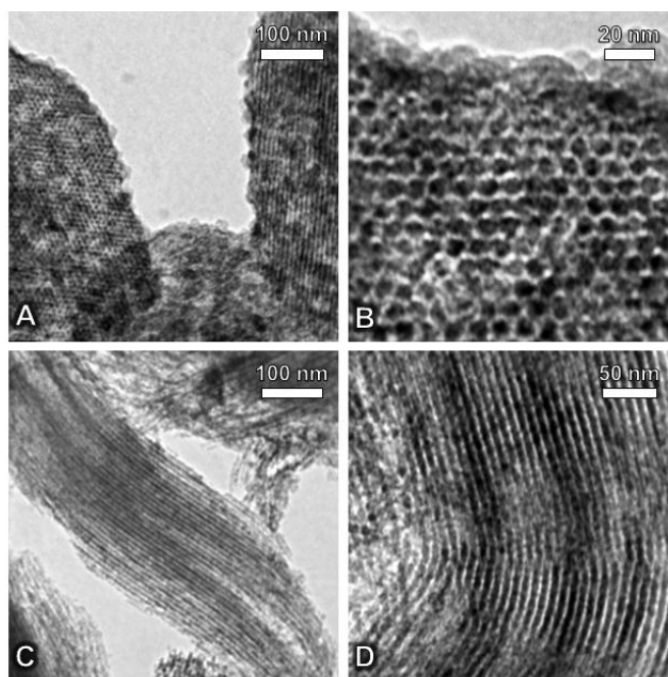


Figure 6. TEM micrographs of the templated carbons obtained: N-doped carbon, CN(S)-800 (A and B) and S-doped carbon, CS(S)-800 (C and D), obtained by removing the SBA-15 silica from the functionalized carbon-silica composites carbonized at 800 °C.

3.2 Chemical properties of the silica-carbon composites

3.2.1. N-doped composites

Elemental analysis of the N-doped silica-carbon composites shows that these materials have nitrogen contents in the 1.5-4.2 wt % range (see Table 1). It can be seen that this percentage decreases with the carbonization temperature. This is because nitrogen functionalities are preferentially removed during carbonization, as has previously been reported [29]. The nature of the nitrogen functionalities was investigated by means of FT-IR and XPS spectroscopic techniques. Figure 7a shows the infrared spectra of polypyrrole and the carbon coating the silica pores (*i.e.* CN(S)-500 and CN(S)-800). The FT-IR spectrum of polypyrrole contains peaks typical of this polymer [30]. Peaks characteristic of polypyrrole ring vibrations (*i.e.* C=C/C-C stretching vibrations and ring breathing with contributions from C=C/C-C and C-N) are visible at ~ 1590 , 1490 and 1360 cm^{-1} . The peaks at ~ 1240 and 1070 cm^{-1} are ascribed to C-H in-plane bending vibrations, whereas the peaks below 980 cm^{-1} can be assigned to C-H out-of-plane bending vibrations. The small band at $\sim 1710\text{ cm}^{-1}$ is associated to C=O stretching vibrations, which agrees with the presence of oxygen-containing groups, as indicated by the elemental analysis (11.7 wt % O). In the case of the N-containing carbons, the FT-IR bands become broader and overlap due to the

strong absorption of carbon. However, bands associated to ring vibrations can still be identified at $1350\text{-}1650\text{ cm}^{-1}$, as well as out-of-plane C-H deformation modes below 980 cm^{-1} . These results indicate that aromatic rings involving N species are present in the composites. The decrease in the intensity of these bands, as the carbonization temperature increases, suggests the gradual removal of nitrogen functionalities. Figure 7c also shows the spectrum for the calcined SBA-15 sample. This exhibits a broad band at $2600\text{-}3800\text{ cm}^{-1}$ caused by O-H stretching and an overlapping sharp peak at 3750 cm^{-1} due to the stretching modes of isolated OH groups [31]. Interestingly, the silica-carbon composites do not exhibit any IR signal in this region, which evidences that the silica surface is fully coated by carbon.

The N 1s signal was measured by XPS to obtain a better insight into the nature of the N functional groups and the changes that occurred during carbonization. Figure 8a shows the N 1s core-level spectra corresponding to polypyrrole (PPy), the N-doped carbons obtained by removing the silica framework from the SCN-500 and SCN-800 samples, and the carbon resulting from the pyrolysis of polypyrrole at $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ (CP). It can be seen that the XPS spectrum of polypyrrole (used as a reference material) contains only one peak centred at 399.7 eV , which can be assigned to pyrrolic nitrogen (N-5) [20]. In the case of the bulk carbonized polypyrrole two intense

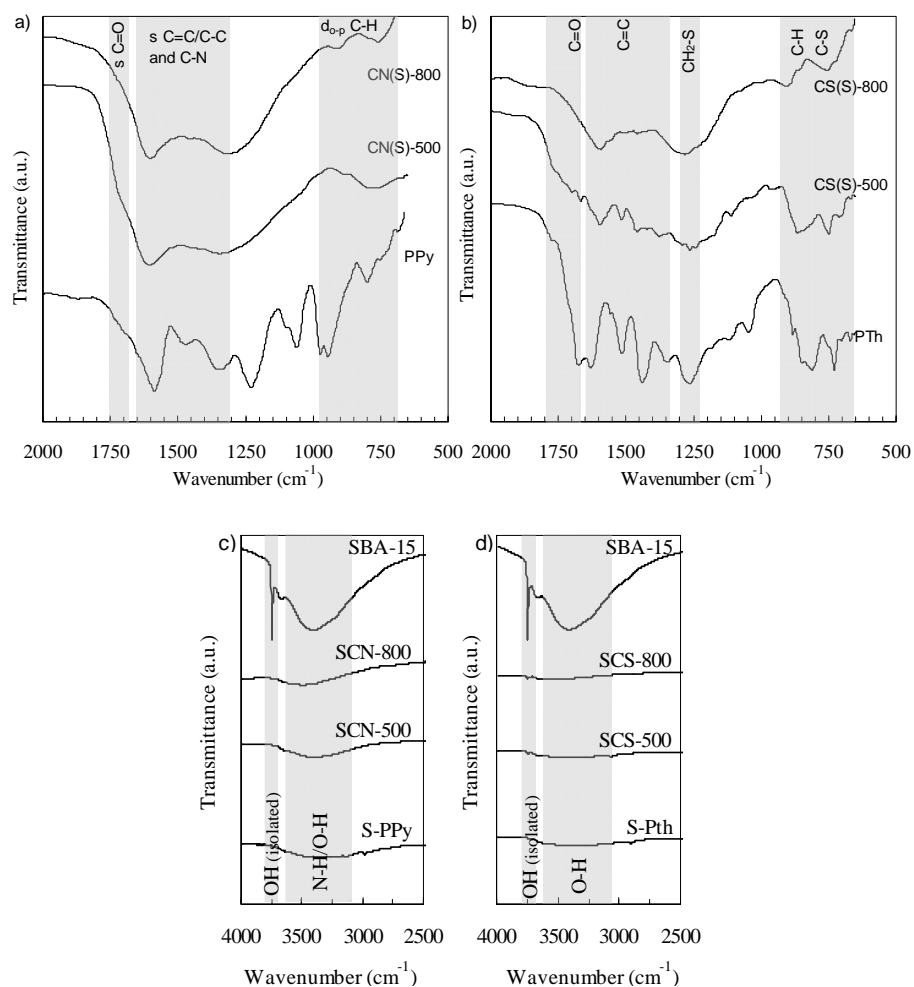


Figure 7. (a) FT-IR spectra corresponding to N- and S- rich polymers (polypyrrole and polythiophene) and to the resulting doped carbons from the SBA-15/carbon composites. (b) FT-IR spectra of the polymer-silica hybrids, SBA-15/carbon composites doped with N and S and calcined SBA-15.

peaks centred at 398.1 eV and 400.7 eV, and a small one at 403.1 eV can be distinguished corresponding to pyridinic nitrogen (N-6), and N-oxides of pyridine-N respectively [32]. The pyridine-N-oxide (N-X) band is probably caused by the

oxidation of the sample from its exposure to the ambient, and it represents only 3% of the different N moieties [32,33]. The peak centred at 400.7 eV can be attributed to quaternary-N (N-Q), which is the most stable N species under

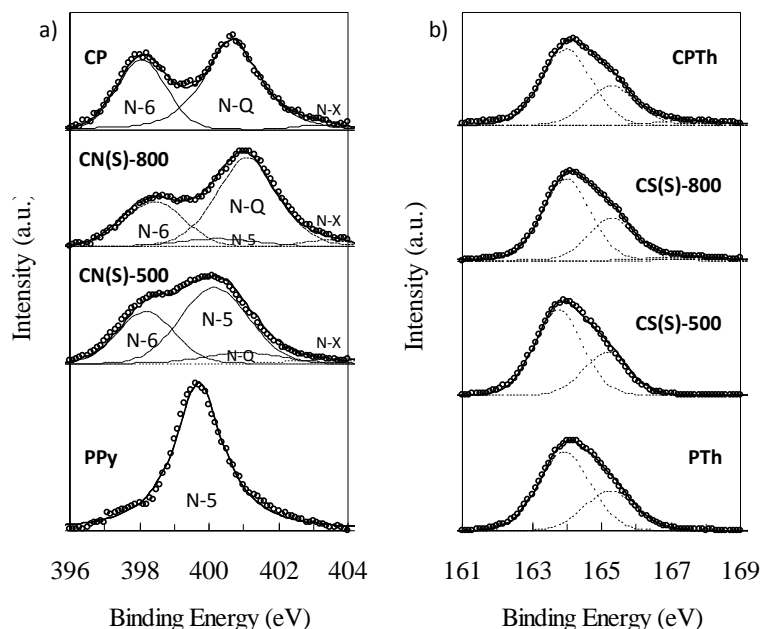


Figure 8. (a) N 1s core level spectra of PPy, CN(S)-500, CN(S)-800 and CP. (b) S 2p core level spectra of PTh, CS(S)-500, CS(S)-800 and CPTTh.

high-temperature pyrolysis conditions [32]. In the case of the carbon-coated silica pores, deconvolution of the N 1s envelope gives peaks with the following binding energies: a) ~ 398.2 eV, b) 400.0 eV, c) 401.0 eV and d) ~ 403.1 eV, which can be assigned respectively to: a) pyridinic-N (N-6), b) pyrrolic/pyridonic-N (N-5), c) quaternary-N (N-Q) and d) N-oxides of pyridine-N (N-X). It can be seen that the carbonization temperature has a strong influence on the relative amounts of each of the surface nitrogen functionalities present in the carbon. Thus, for the sample carbonized at 500°C the distribution of the nitrogen species is: a) $\approx 32\%$

of N-6, b) $\approx 56\%$ of N-5 and c) $\approx 10\%$ of N-Q. In contrast, the sample obtained at 800°C exhibits the following distribution: a) $\approx 29\%$ of N-6, b) $\approx 6\%$ of N-5 and c) $\approx 61\%$ of N-Q. These results show that, as the carbonization temperature increases, the N-5 (pyrrolic/pyridonic-N) groups gradually disappear, leaving N-6 and N-Q as the principal species, *i.e.* the most stable functionalities at high temperatures. Thus, in the case of the sample obtained at 800°C the main nitrogen functional groups attached to the carbon consist of N atoms located inside six-membered rings (N-Q) and at the periphery of the graphene layers (N-6) [32,33].

3.2.2. S-doped composites

The composites obtained by carbonizing the polythiophene inside the silica pores have sulphur contents ranging from 0.9 to 6.1 wt %. As can be seen in Table 1, the amount of sulphur decreases sharply as the carbonization temperature rises from 500 °C to 800 °C. Thus, for the KIT-6 based composites, the percentage of sulphur varies from 6.1 wt % (KCS-500) to 1.9 wt % (KCS-800). As in the case of the nitrogen functional groups (see above), this change occurs because, as the carbonization temperature increases, sulphur is preferentially removed and consequently, the S/C ratio diminishes [23,34]. The nature of the sulphur-containing functional groups present on the surface of the carbonaceous matter was investigated by means of FT-IR and XPS spectroscopy. Figure 7b shows the FT-IR spectra for polythiophene and the carbon coating the silica pores (*i.e.* CS(S)-500 and CS(S)-800). The FT-IR spectrum corresponding to polythiophene shows peaks characteristic of this polymer: i) C-H out-of-plane bending vibrations at 650-730 cm^{-1} , ii) C-S stretching vibrations in the 800-930 cm^{-1} range [35], ii) C-H in plane bending vibrations at $\sim 1260 \text{ cm}^{-1}$ [36], and iii) thiophene ring vibrations (*i.e.* C=C/C-C stretching vibrations and ring breathing) at $\sim 1640, 1520, 1450$ and 1360 cm^{-1} . As in the case of polypyrrole, C=O stretching vibrations can be appreciated at $\sim 1681\text{-}1780 \text{ cm}^{-1}$. The S-doped carbon samples show the same

bands but with a reduced intensity in spite of the fact that there is a broadening of the bands due to the strong absorption of carbon. This indicates that sulphur species are present in the carbon samples. Figure 7d shows that, like the silica-(N-doped carbon) composites, the silica-(S-doped carbon) samples do not exhibit a FT-IR peak corresponding to isolated OH groups characteristic of silica. This suggests that the silica surface is fully coated by S-doped carbon. The presence of a low intensity band attributed to O-H stretching vibrations ($3000\text{-}3700 \text{ cm}^{-1}$) may be due to the oxygen functionalities (phenol), generated by the oxidative polymerization of 2-thiophenemethanol inside the silica pores.

Additional information about the nature of the sulphur functional groups was obtained by X-ray photoelectron spectroscopy. The S 2p core level spectra corresponding to polythiophene (PTh), the S-doped carbon coating the silica pores (CS(S)-500 and CS(S)-800), and carbonized polythiophene (CPTTh) at 800 °C are presented in Figure 8b. The XPS spectrum for polythiophene exhibits a doublet at 163.9 and 165.2 eV, which can be assigned to thiophene-like sulphur [37]. The XPS spectrum corresponding to carbonized polythiophene (C-PTh) is composed of two doublets: a) a lower energy doublet (164.0 and 165.3 eV) which can be ascribed to -C-S-C- sulphide bridges, and b) a high energy doublet (167.2 and 168.5 eV)

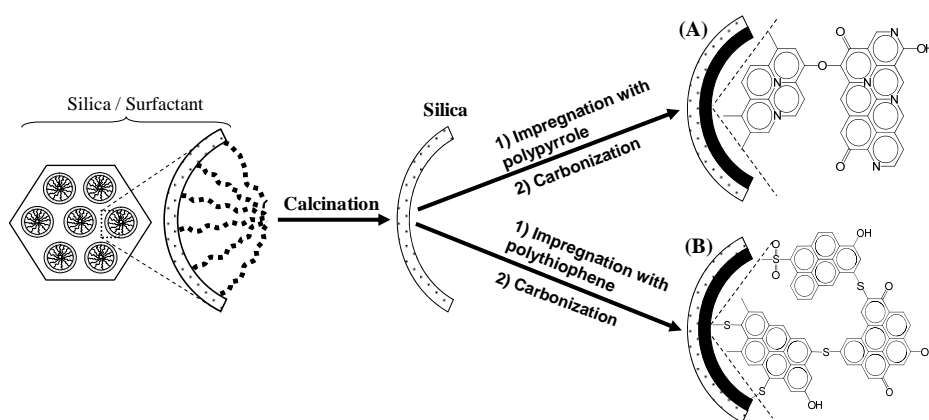


Figure 9. Illustration of the preparation of mesostructured silica-carbon composites with (A) nitrogen and (B) sulphur functional groups.

which is consistent with $-C-S(O)_2-C-$ sulphone bridges [38]. These sulphone bridges represent only $\sim 5\%$ of the total sulphur content, indicating that most of the sulphur present in the C-PTh sample (13.8 wt %) is in the form of sulphide bridges. In the case of S-doped carbons, the S 2p spectrum of the CS(S)-500 sample exhibits only one doublet which is ascribed to sulphide bridges. In contrast, the CS(S)-800 sample contains two doublets associated to $-C-S-C-$ sulphide bridges and $-C-S(O)_2-C-$ sulphone bridges like the C-PTh sample. However, the sulphone bridges in the CS(S)-800 sample represent only a very small percentage of the total amount of sulphur ($\sim 4\%$). Therefore, most of the S heteroatoms must be forming sulphide bridges.

An illustration of the synthesis scheme for nitrogen and sulphur doped silica-carbon composites is provided in Fig-

ure 9. The synthesis procedure is similar for both materials and comprises the following steps: a) calcination of the as-synthesized silica (SBA-15 or KIT-6), b) impregnation with the carbon precursor (polypyrrole or polythiophene) and c) carbonization. The composite has a thin carbon layer that covers the pores of silica. This carbon layer contains a large number of S or N functional groups attached to the graphene layers, as illustrated in Figure 9. The results obtained reveal that, whereas nitrogen is incorporated into aromatic rings in the form of pyridine and in quaternary positions, most of the sulphur forms sulphide bridges between adjacent graphene layers.

4. Conclusions

In summary, we have presented a simple synthesis strategy for preparing nitrogen and sulphur doped silica-carbon compo-

sites with a thin functionalized carbon layer coating uniformly the pores of mesostructured silica materials (SBA-15 and KIT-6). The silica-carbon composites retain the textural properties of the original silica, *i.e.* a large surface area (up to $570 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) and a porosity made up of mesopores (8-11 nm). Additionally, the carbon layer possess a large number of nitrogen (up to 4.2 wt %) or sulphur (up to 6.1 wt %) functional groups, depending on the precursor used. The nitrogen contained in the N-doped carbon composites is incorporated into the aromatic rings in pyridine (N-6) and quaternary (N-Q) positions, whereas the sulphur in the S-doped composites mainly forms sulphide bridges (-C-S-C-) which connect the aromatic rings. Removal of the silica from the composites gives rise to templated carbons exhibiting a large surface area and pore volume, in addition to a large amount of nitrogen in the case of N-doped templated carbons (6.7 wt % N) and sulphur in the case of S-doped templated carbons (3.9 wt % S).

Acknowledgements This work was supported by Spanish MINECO (Projects MAT2012-31651 and CQT2011-24776). M.S. and P.V-V. acknowledge the *Ramón y Cajal* and *IAE-Predoc* contracts respectively.

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data related to this article can be found at <http://dx.doi.org/10.1016/j.matchemphys.2013.01.036>.

References

- [1] F.Hoffmann, M.Cornelius, J.Morell, M.Fröba, *Angew. Chem. Int. Ed.* 45 (2006) 3216-3251.
- [2] D.Trong On, D. Desplandier-Giscard, C.Danumah, S.Kaliaguine, *Appl.Catal.A: Gen.* 253 (2003) 545-602.
- [3] C.H.Huang, K.P.Chang, H.D.Ou, Y.C.Chiang, C.F.Wang, *Microp.Mesop.Mat.* 141 (2011) 102-109.
- [4] W.Shaobin, *Microp.Mesop.Mat.* 117 (2009) 1-9.
- [5] J.Lei, J.Fan, C.Z.Yu, L.Y.Zhang, S.Y.Jiang, B.Tu, D.Y.Zhao, *Microp.Mesop.Mat.* 73 (2004) 121-128.
- [6] J.Lee, J.Kim, T.Hyeon, *Adv.Mater.* 18 (2006) 2073-2094.
- [7] M.Sevilla, S.Álvarez, T.A.Centeno, A.B.Fuertes, F.Stoeckli, *Electrochim.Acta* 52 (2007) 3207-3215.
- [8] M.Sevilla, A.B.Fuertes, *J.Colloid Interface Sci.* 366 (2012) 147-154.
- [9] M.Sevilla, P.Valle-Vigón, P.Tartaj, A.B.Fuertes, *Carbon* 47 (2009) 2519-2527.
- [10] Z.Wu, D.Zhao, *Chem.Comm.* 47 (2011) 3332-3338.
- [11] Y.Zhang, F.L.-Y.Lam, X.Hu, Z.Yan, *Chem.Comm.* (2008) 5131-5133.
- [12] C.He, F.L.Y.Lam, X.Hu, *Adsorption* 13 (2007) 281-290.

- [13] H.Nishihara, Y.Fukura, K.Inde, K.Tsuji, M.Takeuchi, T.Kyotani, *Carbon* 46 (2008) 48-53.
- [14] Z.Yang, Y.Xia, R.Mokaya, *J.Mater.Chem.* 16 (2006) 3417-3425.
- [15] Z.Wu, J.Pang, Y.Lu, *Nanoscale* 1 (2009) 245-249.
- [16] T.Yokoi, S.Seo, N.Chino, A.Shimajima, T.Okubo, *Microp.Mesop.Mat.* 124 (2008) 123-130.
- [17] P.Valle-Vigón, M.Sevilla, A.B.Fuertes, *Microp.Mesop.Mat.* 134 (2010) 165-174.
- [18] A.Stein, Z.Wang, M.A.Fierke, *Adv.Mater.* 21 (2009) 265-293.
- [19] J.Kim, M.Choi, R.Ryoo, *Bull.Korean Chem.Soc.* 29 (2008) 413-416.
- [20] M.Sevilla, P.Valle-Vigón, A.B.Fuertes, *Adv.Funct.Mater.* 21 (2011) 2781-2787.
- [21] Y.F.Jia, B.Xiao, K.M.Thomas, *Langmuir* 18 (2001) 470-478.
- [22] H.I.Lee, S.H.Joo, J.H.Kim, D.J.You, J.M.Kim, J.N.Park, H.Chang, C.Pak, *J.Mater.Chem.* 19 (2009).
- [23] Y.Shin, G.E.Fryxell, W.Um, K.Parker, S.V.Mattigod, R.Skaggs, *Adv.Funct.Mater.* 17 (2007) 2897-2901.
- [24] D.Zhao, Q.Huo, J.Feng, B.F.Chmelka, G.D.Stucky, *J.Am.Chem.Soc.* 120 (1998) 6024-6036.
- [25] F.Kleitz, S.H.Choi, R.Ryoo, *Chem.Comm.* (2003) 2136-2137.
- [26] A.B.Fuertes, *Macromol.Rapid Commun.* 26 (2005) 1055-1059.
- [27] M.Kruk, M.Jaroniec, A.Sayari, *Langmuir* 13 (1997) 6267-6273.
- [28] M.Mandal, M.Kruk, *Chem.Mater.* 24 (2012) 149-154.
- [29] Y.Shin, G.E.Fryxell, C.A.Johnson II, M.M.Haley, *Chem.Mater.* 20 (2007) 981-986.
- [30] R.G.Davidson, T.G.Turner, *Synth.Met.* 72 (1995) 121-128.
- [31] A.Zecchina, S.Bordiga, G.Spotto, L.Marchese, G.Petrini, G.Leofanti, M.Padovan, *J.Phys.Chem.* 96 (1992) 4991-4997.
- [32] J.R.Pels, F.Kapteijn, J.A.Moulijn, Q.Zhu, K.M.Thomas, *Carbon* 33 (1995) 1641-1653.
- [33] M.Lezanska, P.Pietrzyk, Z.Sojka, *J.Phys.Chem.C* 114 (2010) 1208-1216.
- [34] M.Sevilla, A.B.Fuertes, *Microp. Mesop. Mat.* 158 (2012) 318-323.
- [35] X.G.Li, J.Li, M.R.Huang, *Chem.Eur.J.* 15 (2009) 6446-6455.
- [36] G.Socrates, *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies*, Wiley, New York, 2005.
- [37] W.S.Baker, J.W.Long, R.M.Stroud, D.R.Rolison, *J.Non-Cryst.Solids* 350 (2004) 80-87.
- [38] D.J.Malik, A.W.Trochimczuk, A.Jyo, W.Tylus, *Carbon* 46 (2008) 310-319.

Supplementary Information**Functionalization of mesostructured silica-carbon composites**

Patricia Valle-Vigón, Marta Sevilla, Antonio B. Fuertes*

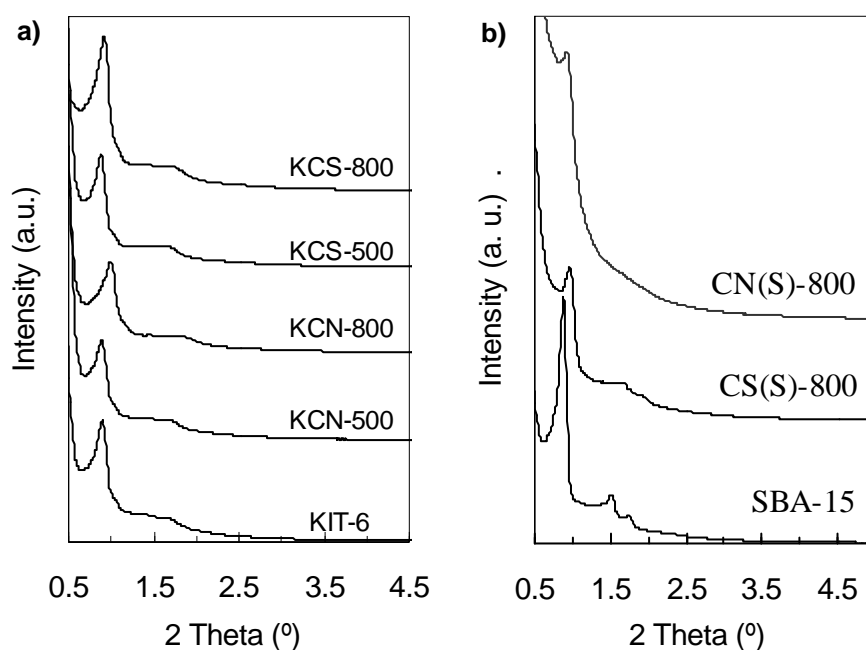
*Instituto Nacional del Carbón (CSIC), P.O. Box 73, 33080-Oviedo Spain**Corresponding author. E-mail address: abefu@incar.csic.es (A.B. Fuertes).

Figure S1. XRD patterns in the low-angle region of the mesostructured: a) KIT-6 silica and the corresponding functionalized silica-carbon composites carbonized at 500 and 800 °C. b) SBA-15 silica and the corresponding nitrogen and sulphur doped templated carbons carbonized at 800 °C.

Resultados Bloque II:

Materiales Mesoporosos Sílice-Carbono y sus Derivados con Morfologías Singulares de tipo Sonajero y Cápsula

1. RESUMEN

Mientras que en el capítulo anterior se abordó la fabricación de *composites* sílice-carbono mesoestructurados con propiedades texturales y químicas controladas, esta sección se centra en la preparación de materiales con una morfología bien definida. Desde el punto de vista de su aplicación práctica, la morfología de las partículas que constituyen los materiales es un factor fundamental. Así, una morfología esférica confiere a los materiales una elevada área superficial, útil en procesos catalíticos o de adsorción, y una gran densidad de empaquetamiento, necesaria en aplicaciones cromatográficas y de almacenamiento de energía. Adicionalmente, aquellos materiales de apariencia esférica dotados de una cavidad interna hueca (*i.e.* cápsulas), resultan idóneos como nanocontenedores, debido a la gran cantidad de sustancias que pueden ser alojadas en el macroporo central. Por otro lado, la incorporación de una o más partículas en el interior de las esferas huecas (*i.e.* nano-sonajero), o sobre su superficie porosa, puede resultar útil para implementar en el sistema funcionalidades con propiedades adicionales (*v.g.* magnéticas o catalíticas).

Consecuentemente, en este capítulo se describe la preparación, caracterización y aplicación de materiales mesoporosos compuestos sílice-carbono y sus derivados con morfologías esféricas singulares de tipo

sonajero y cápsula. La síntesis de los *composites* precursores sílice-carbono se realizó siguiendo dos estrategias:

- a) Mediante la incorporación de un precursor de carbono externo (**Artículo V**).
- b) Empleando como fuente de carbono el propio agente porógeno usado como director de la estructura en la síntesis de las nanoesferas organosilíceas (**Artículo VI**).

La consiguiente eliminación de la sílice dio lugar a dos tipos de materiales. Por un lado, la eliminación selectiva de la sílice generó nano-sonajeros sílice@carbono con nanopartículas de sílice de diferentes tamaños (**Artículo V**), y por otro lado, su eliminación total proporcionó cápsulas de carbono mesoporoso (**Artículo VI**).

Posteriormente, los materiales de carbono se emplearon como plataforma para la síntesis de *composites* magnéticos mediante la inserción de nanopartículas inorgánicas magnéticas en su periferia (**Artículos VI y VII**).

Finalmente, se examinó el potencial de los *composites* magnéticos sintetizados como nano-contenedores en la inmovilización de biomoléculas (**Artículo VI**) y como biocatalizadores en la degradación de colorantes a través de la inmovilización de una enzima oxido-reductasa (**Artículo VII**).

Las publicaciones correspondientes a esta sección y cuyos títulos se muestran a continuación se encuentran recogidos al final del presente bloque.

Artículo V:

- Estructuras sílice@carbono mesoporoso tipo sonajero sintetizadas mediante disolución selectiva de la sílice. “*Silica@carbon mesoporous nanorattle structures synthesized by means of a selective etching strategy*”. Patricia Valle-Vigón, Marta Sevilla and Antonio B. Fuertes. *Materials Letters* 64 (2010) 1587-1590.

Artículo VI:

- Síntesis de cápsulas de carbono uniformes mediante la carbonización de nanoesferas organosilíceas. "Synthesis of uniform mesoporous carbon capsules by carbonization of organosilica nanospheres". Patricia Valle-Vigón, Marta Sevilla and Antonio B. Fuertes. Chemistry of Materials 22 (2010) 2526-2533.

Artículo VII:

- Cápsulas de carbono magnéticas con Lacasa inmovilizada y su aplicación a la degradación de colorantes. "Magnetically separable carbon capsules loaded with laccase and their application to dye degradation". Patricia Valle-Vigón and Antonio B. Fuertes. RSC Advances 1 (2011) 1756-1762.

En la Figura 19 se resume el contenido desarrollado en este bloque de resultados, estructurado en tres apartados:

- i) Síntesis. En este epígrafe se especifican los dos métodos de preparación de los *composites* sílice-carbono mesoporosos de morfología controlada: el método convencional y el directo a partir del agente porógeno. Adicionalmente se ilustra la obtención de *composites* de morfología singular de tipo nano-sonajero y de materiales de carbono con morfología esférica de tipo cápsula, empleando como plataforma los propios *composites* sílice-carbono.
- ii) Funcionalización. En esta etapa se realiza la incorporación de nanopartículas magnéticas sobre las cápsulas de carbono por disolución completa de la sílice en los *composites*.
- iii) Aplicación. En este apartado se analiza el potencial de los materiales magnéticos preparados en procesos de inmovilización de biomoléculas (Citocromo C y Lacasa) y procesos catalíticos de degradación de colorantes (a través del biocatalizador enzima-cápsulas magnéticas).

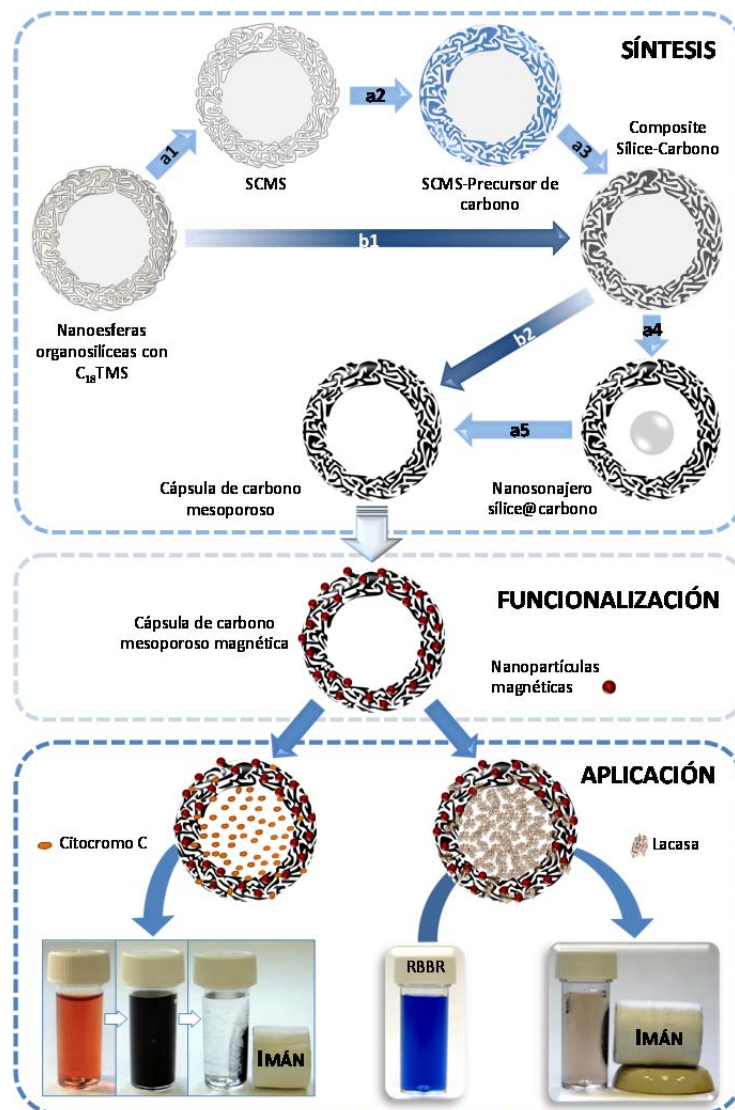


Figura 19. Ilustración de los apartados desarrollados en este capítulo. a) Síntesis convencional de los *composites* sílice-carbono y sus derivados: (1) eliminación del agente porógeno por calcinación; (2) infiltración de un precursor de carbono; (3) carbonización; (4) disolución parcial y (5) total de la sílice. b) Síntesis directa: (1) oxidación, impregnación con ácido sulfúrico y carbonización y (2) disolución total de la sílice. (SCMS: “solid core mesoporous shell” nanoesferas organosilíceas de núcleo sólido y pared mesoporosa; RBBR: “remazol brilliant blue R” azul brillante de remazol R).

2. SÍNTESIS DE MATERIALES MESOPOROSOS SÍLICE-CARBONO

2.1. Empleo de un compuesto químico externo como precursor de carbono

Esta primera parte del trabajo se centra en la obtención de materiales mesoporosos sílice-carbono de morfología esférica mediante la metodología convencional de nanomoldeo, en la que se utiliza un compuesto orgánico externo como fuente de carbono (ver Figura 19).

Como materiales de partida, se sintetizaron esferas de sílice Stöber no porosas y sobre su superficie se generó una película de sílice porosa a través de la co-condensación de un precursor de sílice y un agente porógeno, el compuesto organosilíceo octadeciltrimetoxisilano ($C_{18}TMS$). La subsiguiente eliminación por calcinación de este agente porógeno, sin dejar residuo de carbono, genera porosidad en la capa de sílice, conformándose las microesferas de sílice de núcleo sólido o no poroso y corteza de sílice mesoporosa (SCMS). Estas partículas se componen de un núcleo sólido de $\sim 320 - 340$ nm, envuelto por una corteza de sílice de $\sim 40 - 50$ nm de espesor, con una elevada área superficial ($S_{BET} = 450 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) y una porosidad constituida por mesoporos de tamaño uniforme de ~ 2.7 nm.

Posteriormente, la corteza mesoporosa de sílice se infiltró con un precursor de carbono, alcohol furfurílico, y tras su polimerización con la ayuda de un catalizador, se produjo su conversión a carbono a través del proceso de carbonización. La infiltración incompleta de la pared de sílice con la fuente de carbono y su carbonización generó *composites* sílice-carbono (S-C) con ~ 15 % de materia carbonosa. Como consecuencia de la infiltración parcial de los poros, los *composites* presentan cierta porosidad ($S_{BET} = 195 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) en el rango de los microporos, asociada a los nanoespacios entre la materia carbonosa depositada y las paredes de la sílice.

2.1.1. Materiales con morfología singular: Nano-sonajeros

Tomando como plataforma los *composites* sílice-carbono preparados (S-C), se ha propuesto una sencilla metodología de síntesis de *composites* mesoporosos sílice@carbono de morfología esférica singular de tipo nano-sonajero. Estos materiales, constituidos por nanopartículas de sílice sólida, no porosa, confinadas en el interior de un caparazón de carbono mesoporoso, han sido desarrollados por primera vez en esta memoria.

La disolución controlada y selectiva de la sílice, en los *composites* sílice-carbono sintetizados, por medio de una disolución alcalina de hidróxido sódico (1.5 M) como agente químico activo, proporciona *composites* sílice@carbono con morfología singular. Estos materiales compuestos, de tamaño uniforme (~ 430 nm), se componen de una capa periférica de carbono mesoporoso (~ 40 - 50 nm de espesor) y un núcleo sólido de sílice confinado en su interior. El tamaño del núcleo silíceo se moduló fácilmente a través del control del tiempo de exposición al agente disolvente, comprendido entre 2 y 44 h. Mientras que la corteza mesoporosa de carbono conserva su tamaño y morfología durante todo el proceso, el tamaño del núcleo de sílice puede oscilar entre 330 nm para tiempos de disolución de 2 h, y 160 nm para periodos de 44 h.

En el proceso de eliminación de la sílice, se pueden apreciar dos etapas diferenciadas. En una fase inicial (< 2 h), el hidróxido sódico disuelve rápida y selectivamente la sílice de la pared periférica porosa, generando materiales con una capa de carbono poroso que envuelve al núcleo silíceo no poroso. Una vez eliminada la sílice porosa, el proceso de disolución ocurre más lentamente, reduciéndose progresivamente el diámetro del núcleo y creándose nano-sonajeros con núcleos de diferentes tamaños (*S@C-X*, ver Figura 20). Mediante el ajuste de la variación del tamaño del núcleo silíceo con el tiempo de acción del agente básico, se puede estimar la constante de velocidad del proceso de disolución del núcleo de sílice como $K \approx 1.2 \times 10^{-10} \text{ g}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$. El proceso se basa en la acción de los iones hidroxilo de la base (NaOH, pH 11) que catalizan la reacción de depolimerización de la

sílice [139]. Dado que esta velocidad de esta reacción es función de la superficie sílicea, la capa periférica porosa, con un área superficial relativamente elevada, está más expuesta al ataque básico que el núcleo, cuya superficie es completamente no porosa.

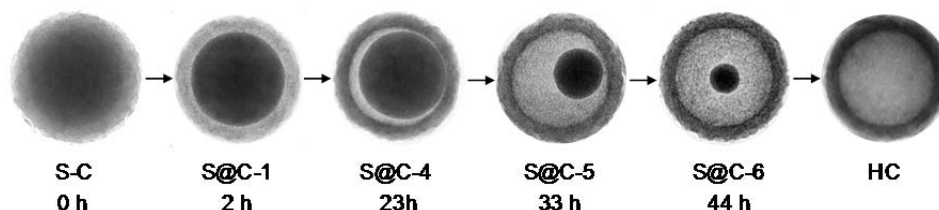


Figura 20. Imágenes de TEM de los *composites* sílice@carbono preparados a diferentes tiempos disolución de la sílice.

Puesto que la porosidad de los *composites* se encuentra limitada exclusivamente a la capa de carbono, todos ellos presentan valores similares de área superficial BET en base de carbono ($\sim 2000 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) y tamaños de poro ($\sim 3.5 \text{ nm}$) cercanos a los de las cápsulas.

Finalmente, el tratamiento de los *composites* sílice@carbono con ácido fluorhídrico elimina por completo la sílice conformando materiales de carbono mesoporoso con morfología de cápsula (HC) (Figura 20).

2.2. Empleo del agente porógeno como precursor de carbono

La metodología convencional de síntesis de *composites* sílice-carbono constituye una ruta compleja de múltiples etapas, que requiere la adición de sustancias externas (*i.e.* precursores de carbono y catalizadores de la polimerización) y en ocasiones, el método de infiltración puede causar la aglomeración de las partículas. Con el fin de solventar estos inconvenientes, en este apartado se propone una vía de síntesis alternativa, directa, que no requiere la adición de sustancias, puesto que emplea como fuente de carbono

el grupo orgánico del compuesto $C_{18}TMS$, que actúa como agente porógeno en la síntesis de las nanoesferas organosilíceas.

El procedimiento de síntesis de los materiales compuestos, detallado en la sección experimental, se encuentra esquematizado en la Figura 19. Como material de partida se tomaron las nanoesferas organosilíceas sintetizadas con el compuesto $C_{18}TMS$ (S- C_{18}). Por comparación de los parámetros texturales del híbrido S- C_{18} no poroso ($S_{BET} < 15 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), con la muestra SCMS, de sílice calcinada ($S_{BET} = 450 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), se deduce que el agente porógeno se encuentra completamente incorporado y anclado a la pared de sílice de las nanoesferas.

El material híbrido nanoesferas organosilíceas-agente porógeno (S- C_{18}) se sometió a un pre-tratamiento de oxidación con peróxido de hidrógeno para incorporar funcionalidades oxigenadas al grupo alquílico del compuesto organosilíceo. La posterior impregnación con ácido sulfúrico, seguido del proceso de carbonización en atmósfera de nitrógeno, produjo la conversión de la fracción orgánica del agente porógeno a carbono. Una vez que el compuesto organosilíceo se ha transformado a carbono, se observa que los materiales sílice-carbono generados (S-C) presentan cierta porosidad ($S_{BET} = 270 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), con poros de $\sim 2 \text{ nm}$ creados a partir de la liberación de volátiles durante el proceso de carbonización. La comparación de los volúmenes de poro correspondientes a la muestra de sílice calcinada (SCMS) y el *composite* S-C indica que la materia carbonosa generada ocupa $\sim 50 \%$ del volumen de poro de las nanoesferas organosilíceas. Por otro lado, la apariencia externa de las muestras es idéntica tanto para las nanoesferas de sílice como para los *composites*, estando constituidos por partículas de diámetro $\sim 440 \pm 20 \text{ nm}$, como indica su imagen de SEM.

2.2.1. Mecanismo de formación de la capa de carbono

Al igual que en el Bloque I de resultados, en este apartado se investigó el mecanismo de formación de la capa de carbono a partir del agente porógeno.

En ausencia de ácido sulfúrico, el tratamiento térmico del compuesto organosilíceo C₁₈TMS no deja residuo carbonoso, descomponiéndose por completo en especies volátiles. Sin embargo, cuando su pirólisis tiene lugar en presencia de ácido sulfúrico, una fracción considerable de compuesto orgánico se transforma a carbono (hasta ~ 30 %). Adicionalmente, se averiguó que la oxidación previa de las nanoesferas organosilíceas (S-C₁₈) con peróxido de hidrógeno, incrementa un 10 % el rendimiento de materia carbonosa. Este aumento puede atribuirse a que la oxidación de la cadena alquílica del C₁₈TMS introduce funcionalidades oxigenadas que podrían favorecer las futuras reacciones de deshidratación inducidas por el ácido sulfúrico.

Con el fin de conocer el papel del ácido sulfúrico, se realizaron análisis termogravimétricos (TGA), de desorción térmica programada (TPD) y espectroscópicos, de absorción de infrarrojos (FT-IR), fotoelectrónica de rayos X (XPS) y Raman, de las muestras obtenidas en diferentes estados de carbonización.

Los resultados extraídos de los análisis de TGA y TPD revelan que la pérdida máxima del peso de la muestra durante el tratamiento térmico ocurre a ~ 230 °C. La máxima liberación de gases a esta temperatura se debe a la descomposición tanto del ácido sulfúrico sin reaccionar, como de una fracción importante de los grupos sulfónicos previamente generados y visualizados por espectroscopia de IR en la muestra tratada a 160 °C. Además, la descomposición del ácido sulfúrico y los grupos sulfónicos genera SO₃, el cual produce la oxidación *in situ* del material carbonoso y como consecuencia, su gasificación parcial.

Los análisis mediante las espectroscopias Raman y de infrarrojos ponen de manifiesto la formación de dobles enlaces de carbono (C = C) en la muestra S-C₁₈ tratada con ácido sulfúrico, incluso a bajas temperaturas (160 °C). Este hecho es consecuencia de las reacciones de deshidratación catalizadas por el ácido sulfúrico. Un incremento en la temperatura de carbonización provoca un aumento progresivo de la aromatización a través de la formación de anillos aromáticos de carbono y clústeres de los mismos. Así,

la materia carbonosa del *composite* tratado a 800 °C se corresponde con carbono amorfo compuesto de capas aromáticas de carbono orientadas de manera aleatoria.

Finalmente, el análisis de XPS revela que el azufre asociado a la materia carbonosa de los *composites* S-C (1.5 %) se encuentra formando puentes sulfuro (-S-) y en menor proporción, puentes sulfonilo (-SO₂-). La mayoría de los puentes sulfonilo, formados a través de la deshidratación de los grupos sulfónicos a medida que aumenta la temperatura, se descomponen en puentes sulfuro vía reacciones de desoxidación a elevadas temperaturas. Tales funcionalidades de azufre promueven el entrecruzamiento de los anillos aromáticos adyacentes.

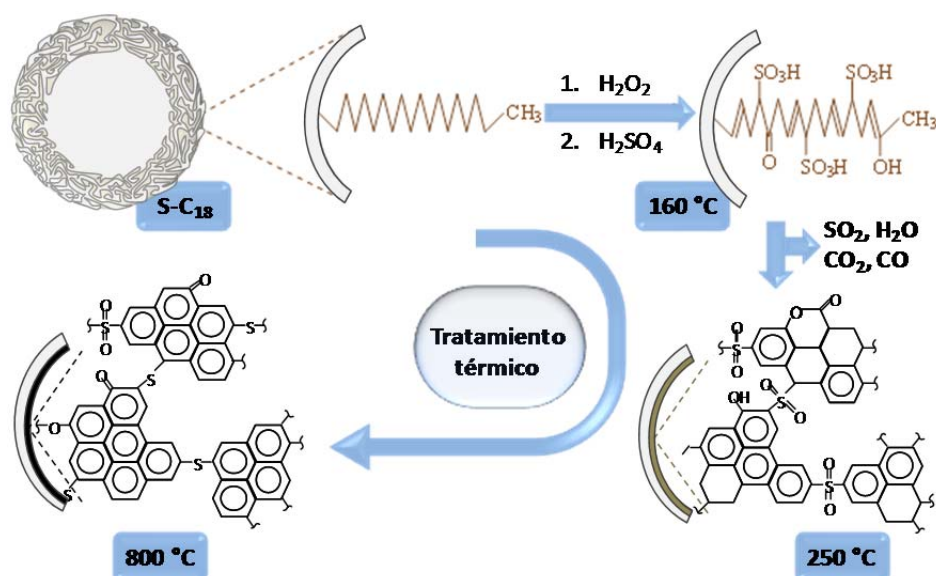


Figura 21. Ilustración del mecanismo de transformación del grupo alquílico ($-(CH_2)_{17}-CH_3$) del agente porógeno C₁₈TMS a carbono por acción del ácido sulfúrico.

Basándose en los resultados obtenidos se puede concluir que el ácido sulfúrico interviene en dos tipos de reacciones que incrementan el rendimiento en materia carbonosa a partir de la conversión del agente porógeno. Por un lado, las reacciones de **deshidratación** favorecen la

aromatización a través de la formación de dobles enlaces. Por otro lado, las reacciones de **sulfonación** generan funcionalidades sulfónicas que se descomponen progresivamente con el incremento de la temperatura en puentes sulfuro y sulfonilo, responsables del entrecruzamiento de anillos aromáticos adyacentes (ver Figura 21). Los resultados de este estudio corroboran el mecanismo de formación de carbono a partir del propio surfactante desarrollado en el bloque de resultados I.

2.2.2. Materiales con morfología singular: Cápsulas de carbono mesoporoso

Las cápsulas de carbono mesoporoso se obtuvieron a través de la eliminación selectiva y completa del molde de sílice en el *composite* sílice-carbono, anteriormente sintetizado, por acción del ácido fluorhídrico como agente disolvente.

Se comprobó que la morfología de las cápsulas depende en gran medida del rendimiento en carbono (X_c) obtenido a través de la conversión del agente porógeno. Este rendimiento en carbono depende, a su vez, de la relación molar de ácido sulfúrico y agente porógeno (r , $H_2SO_4/C_{18}TMS$) empleada para la síntesis. Así, se encontró que, cuando $r < 8$, la fracción de grupos alquílicos transformados a carbono es baja ($X_c < 0.25$), por lo que la resistencia mecánica de la capa de carbono es débil y provoca la deformación de las cápsulas. Sin embargo, cuando $r \approx 12$, el mayor rendimiento en carbono ($X_c > 0.25$) obtenido genera cápsulas esféricas sin deformar. Estas últimas exhiben un diámetro uniforme (440 ± 20 nm), y están constituidas por un hueco macroporoso de 350 nm de diámetro, rodeado de una pared de carbono poroso de 50 nm de espesor (ver Figura 22).

Los materiales de carbono de morfología tipo cápsula poseen elevados valores de área superficial BET ($1620 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) y volumen de poros ($2.3 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$), con una porosidad constituida por mesoporosos, de tamaño comprendido entre 2 y 12 nm y centrado en 4.3 nm.

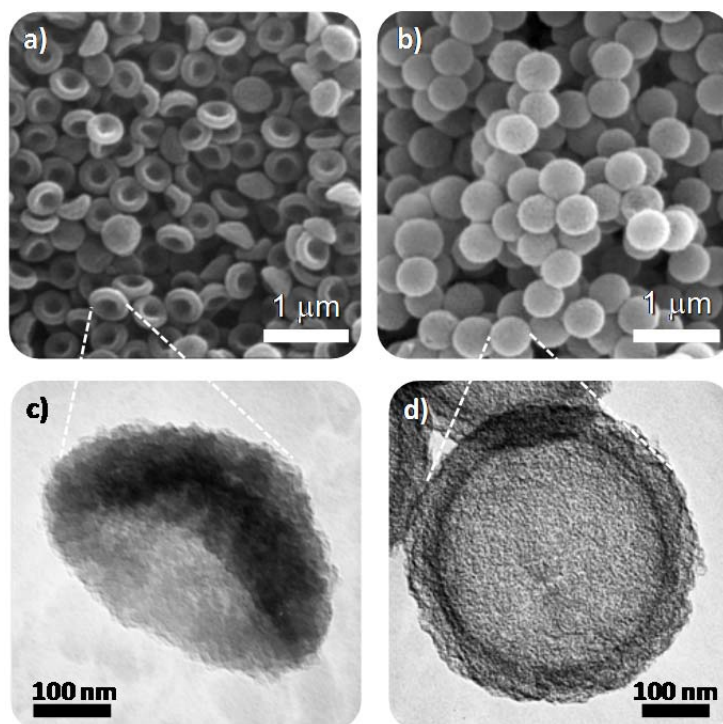


Figura 22. Imágenes de SEM (a y b) y de TEM (c y d) para cápsulas de carbono deformadas (a y c) y esféricas (b y d).

Adicionalmente, cabe destacar que la porosidad de la corteza de sílice, y en consecuencia, la porosidad de las cápsulas de carbono, puede modularse a través de la variación de la concentración de agente porógeno incorporado durante la síntesis.

3. FUNCIONALIZACIÓN: Incorporación de nanopartículas magnéticas

Las cápsulas de carbono mesoporoso han sido el foco de numerosas investigaciones debido a su elevada resistencia al ataque químico y una buena conductividad eléctrica, en combinación con una elevada permeabilidad a

través de la pared mesoporosa, que facilita el almacenamiento de sustancias en su cavidad interna. Por ello, en la presente sección se emplearon las cápsulas de carbono mesoporoso como plataforma para la obtención de materiales compuestos con propiedades avanzadas (*i.e.* magnéticas), mediante la incorporación de nanopartículas inorgánicas sobre su corteza porosa. Los materiales preparados se emplearon como nano-contenedores de biomoléculas y nano-catalizadores. Estos sistemas son fácilmente separables del medio de reacción por simple aplicación de un campo magnético externo.

La funcionalización magnética se realizó mediante la inserción de nanopartículas de magnetita/maghemita en la corteza de carbono mesoporoso de las cápsulas. El procedimiento, especificado en la sección experimental, consiste en la impregnación, hasta humedad incipiente, de la muestra carbonosa con una disolución de nitrato de hierro en etanol. El procedimiento se repitió hasta alcanzar el equivalente a 30% de óxido de hierro en el *composite*. Posteriormente, la utilización de ácido propiónico como agente reductor, permite transformar la sal de hierro en nanopartículas de ferrita mediante tratamiento térmico a baja temperatura.

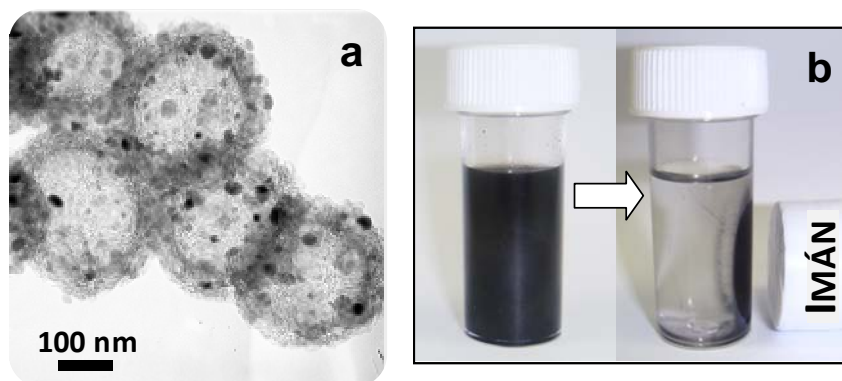


Figura 23. (a) Imagen de TEM de las cápsulas de carbono mesoporoso funcionalizadas con nanopartículas magnéticas de óxido de hierro y (b) ejemplo de su separación magnética en medio acuoso.

La incorporación de las funcionalidades magnéticas se efectuó preservando la morfología esférica y el tamaño (440 ± 20 nm) de las cápsulas

de carbono mesoporoso originales. De las imágenes de SEM y TEM se deduce que las nanopartículas inorgánicas se encuentran de manera casi exclusiva depositadas en la periferia de la corteza de carbono, ocupando una pequeña fracción de su porosidad (ver Figura 23a).

Los difractogramas de difracción de rayos X permitieron identificar la naturaleza cristalina de las nanopartículas de óxido de hierro como espinelas (magnetita/maghemita), con tamaños de cristal comprendidos entre 11 y 18 nm. El análisis de sus propiedades magnéticas, a través de su curva de magnetización a temperatura ambiente, revela un comportamiento magnético irreversible (coercitividad ~ 65 Oe), con un momento magnético de $12.8 \text{ emu}\cdot\text{g}^{-1}$. En la Figura 23b queda ejemplificado el poder magnético de los *composites* elaborados, separándose rápidamente (tiempos < 2 minutos) del medio líquido acuoso por simple aplicación de un imán convencional de pequeño tamaño.

Como consecuencia de la incorporación de nanopartículas magnéticas en la corteza porosa de las cápsulas, los materiales obtenidos, con un 30 % de fase inorgánica, experimentan una reducción en sus propiedades texturales ($S_{\text{BET}} = 710 - 780 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$). La distribución de tamaños de poro sugiere que las nanopartículas de óxido de hierro ocupan preferencialmente los poros de mayor tamaño. No obstante, estas nanopartículas tan solo ocupan el 35 % del volumen de poros de la corteza mesoporosa, de modo que una fracción considerable de porosidad permanece accesible para adsorber o transportar sustancias hacia el interior de la cápsula.

4. APLICACIONES

La utilización de enzimas como biocatalizadores constituye un campo de creciente interés en los últimos años tanto en la industria química como en la farmacéutica, con el fin de preparar productos bioquímicos, biosensores, fármacos e incluso sistemas de eliminación de contaminantes [140]. Puesto

que las enzimas proporcionan una gran selectividad operacional, su empleo puede simplificar aquellos procesos que a través de los métodos tradicionales son complejos y requieren múltiples etapas. Sin embargo, el uso de enzimas nativas a escala industrial se encuentra limitado como consecuencia de su alto coste, baja estabilidad operacional (las enzimas se desnaturalizan bajo condiciones de pH o temperatura extremos) y difícil separación del medio y reutilización [141]. En este sentido, la inmovilización de enzimas puede permitir el desarrollo de procesos más económicos y continuos, al mejorar la estabilidad de la enzima y eliminar la posibilidad de su contaminación por los productos de la reacción. Sin embargo, para que estos biocatalizadores sean eficientes es necesario evitar la desnaturalización de la proteína, una baja difusión de los substratos o una baja cantidad de enzima inmovilizada. Adicionalmente, el empleo de soportes con propiedades avanzadas como la magnética, supondría una mejora significativa del biocatalizador debido a su fácil recuperación del medio por simple aplicación de un imán convencional. Los materiales de carbono con morfología singular de tipo cápsula pueden resultar idóneos para la inmovilización de biomoléculas ya que combinan una elevada permeabilidad de las sustancias a través de la corteza de carbono mesoporosa con una gran cavidad interna, que les permite actuar como nano-contenedores.

4.1. Inmovilización de Citocromo C

El potencial de los materiales sintetizados como nano-contenedores se demostró a través de la inmovilización de moléculas de gran interés. En este sentido, se seleccionó el Citocromo C, una hemoproteína monomérica casi esférica con un grupo prostético hemo C. Desarrolla su función transportadora de electrones en las mitocondrias a través de los centros de hierro del grupo hemo que oscilan entre los estados férrico (Fe^{3+}) y ferroso (Fe^{2+}). Los ensayos de inmovilización sobre las cápsulas de carbono mesoporoso magnéticas, realizados a pH cercano al punto isoeléctrico del Cyt C ($\text{pI} \sim 9.8$), demostraron la elevada capacidad de adsorción de la enzima

por parte de las cápsulas magnéticas, con valores de $\sim 500 \text{ mg Cyt C}\cdot\text{g}^{-1}$, considerablemente superior a los encontrados en la bibliografía para otros materiales de carbono mesoporoso ($\sim 220 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ sobre CMK-3 [142]), a pesar de su menor volumen de poros como consecuencia de la incorporación de las nanopartículas magnéticas. Esta gran diferencia en las cantidades inmovilizadas puede deberse a la acomodación de una fracción considerable de Cyt C en la cavidad interna de las cápsulas, que actúa como nano-contenedor de sustancias. Adicionalmente, su fácil recuperación del medio de reacción por simple aplicación de un imán convencional supone una importante ventaja para su separación, recuperación y reutilización.

4.2. Inmovilización de la enzima Lacasa

La enzima oxido-reductasa Lacasa, aislada del hongo *Trametes versicolor*, es una cuproproteína capaz de oxidar una gran variedad de compuestos aromáticos (v.g. bencenodíoles, aminofenoles, polifenoles) a través de la reducción del oxígeno molecular (del aire) a agua. De acuerdo con las especificaciones detalladas en la sección experimental, la Lacasa de este trabajo contiene un 10 % de enzima pura, denominándose al conjunto completo, reactivo orgánico (OR).

Las aplicaciones de la Lacasa en la llamada “química verde” son numerosas, como consecuencia de la gran variedad de compuestos que puede oxidar. Así, su empleo puede dirigirse hacia la química de síntesis orgánica, como catalizador oxidativo [143]; o hacia la creación de biocatalizadores útiles en aplicaciones industriales como el blanqueamiento del papel, la decoloración de colorantes o pigmentos, e incluso industria alimentaria [144].

Si bien esta enzima presenta una elevada actividad y especificidad de reacción, su inmovilización podría incrementar su estabilidad, así como permitir su reutilización. Por lo tanto, de manera complementaria a la inmovilización del Citocromo C, en este trabajo se evaluó la eficacia del

composite formado por cápsulas de carbono y nanopartículas magnéticas en la inmovilización de la enzima Lacasa.

La cinética del proceso de inmovilización de la enzima sobre las cápsulas magnéticas fue un proceso rápido, alcanzándose el equilibrio de adsorción en ~ 20 h. Adicionalmente, su isoterma de adsorción en el equilibrio exhibe una cantidad máxima de reactivo orgánico inmovilizado muy elevada ($\sim 1000 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$), y en consecuencia de enzima pura ($\sim 100 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$). En comparación con otros soportes mesoporosos convencionales encontrados en la literatura, las cápsulas de carbono mesoporoso magnéticas presentaron una mayor cantidad de enzima inmovilizada, debido principalmente a su cavidad interna que les permite actuar como nano-contenedores.

Como consecuencia de la adsorción de la enzima en el material magnético, se produjo una notable reducción de los parámetros texturales, indicando que un gran número de poros de la corteza mesoporosa se encuentran ocupados por biomoléculas. No obstante, de la comparación de los volúmenes de poro del *composite* antes y tras la adsorción y teniendo en cuenta la cantidad de reactivo orgánico inmovilizado, se puede deducir que $> 50 \%$ de reactivo orgánico se aloja en la cavidad interna de las cápsulas. De este modo, la limitada capacidad de inmovilización proporcionada por la capa de carbono, y en general, por los materiales mesoporosos de carbono convencionales, se encuentra considerablemente mejorada a través del macroporo central. Como resultado, las cápsulas de carbono mesoporoso magnéticas actúan como nano-contenedores inmovilizando una mayor cantidad de enzima que otros soportes similares encontrados en la literatura (v.g. 73 [145] y 82 [146] $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ Lc para nanopartículas mesoporosas de sílice magnéticas). La presencia, tanto en la enzima libre como en el sistema inmovilizado, de las bandas de infrarrojo asociadas a la estructura secundaria de las proteínas, indicó que ésta no sufre modificación alguna tras su inmovilización en el *composite* magnético, preservándose de este modo las propiedades intrínsecas de la enzima (i.e. actividad catalítica).

4.2.1. Degradación de colorantes por acción del sistema Lacasa-cápsulas magnéticas

Como se ha indicado en el apartado 4.1 del bloque I de resultados, la mayoría de los colorantes textiles se componen de moléculas aromáticas resistentes a la biodegradación, tóxicas y carcinogénicas. Los colorantes de tipo antraquinona se consideran la segunda clase más importante de contaminantes textiles, después de los azoicos, siendo, además, los más resistentes a la degradación debido a su estructura aromática condensada. La decoloración de estos contaminantes puede llevarse a cabo a través de métodos físico-químicos, y recientemente, mediante el empleo de métodos biológicos basados en el uso de enzimas. En este sentido, el empleo de enzimas como la Lacasa resulta de gran interés debido a su elevada selectividad en la oxidación de una gran variedad de sustancias, especialmente fenólicas, tomando como único co-substrato el oxígeno del aire.

Por lo tanto, en esta sección del trabajo se ha evaluado la actividad enzimática del biocatalizador formado por la inmovilización de la Lacasa en el *composite* magnético, en la degradación de dos colorantes textiles de tipo antraquinona, el verde ácido 25 (AG 25) y el reactivo azul brillante de remazol (RBBR).

Los resultados obtenidos muestran una cinética rápida del proceso, con rendimientos de degradación de $\sim 80\%$, alcanzados en apenas 1 h para ambos reactivos. Cabe destacar, que no fue necesaria la adición de mediadores externos para favorecer la degradación. La capacidad de degradación de la enzima (DC), definida como la cantidad de colorante degradado por unidad de masa de enzima tras 30 minutos, es menor para la Lacasa inmovilizada ($\sim 7 - 9 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$) que para la enzima libre ($\sim 12 - 16 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$). Sin embargo, desde el punto de vista de su aplicación práctica, es tan importante una elevada actividad catalítica, como la capacidad de mantenerla tras múltiples ciclos de reutilización. En este sentido, aunque la enzima libre presenta una mayor actividad enzimática, su estabilidad es baja y

su separación y reutilización constituyen procesos difíciles. Por el contrario, el biocatalizador *Lacasa-composite* magnético se puede separar fácil y rápidamente mediante la aplicación de un campo magnético externo (tiempos < 2 min). Asimismo, este material demostró ser reutilizable durante al menos 6 ciclos de degradación, con una pérdida final en el rendimiento de degradación siempre inferior al 10 % para ambos colorantes. Paralelamente a la valoración de la actividad enzimática y la capacidad de reutilización, se analizó su estabilidad con el tiempo. Los resultados obtenidos demuestran que la *Lacasa* adsorbida puede mantenerse activa y estable durante largos periodos de tiempo (v.g. 2 meses), con pérdidas en el rendimiento de degradación < 10 %.

Finalmente, se analizó la capacidad del *composite* magnético para eliminar los colorantes vía adsorción. Los resultados obtenidos manifiestan que el proceso de adsorción es menos efectivo que la degradación biocatalítica, desapareciendo, además, la capacidad de adsorción tras el tercer - cuarto ciclo de reutilización del *composite* magnético.

5. CONCLUSIONES

Las principales conclusiones derivadas de este bloque de resultados son las siguientes:

- ✦ Se ha desarrollado una metodología sencilla de fabricación de nano-sonajeros compuestos por nanopartículas esféricas de sílice de tamaño modulable confinadas en el interior de una carcasa de carbono mesoporoso.
 - El procedimiento se fundamenta en la eliminación selectiva y controlada de la sílice de *composites* sílice-carbono de morfología esférica.

- Se encontró que el agente disolvente (NaOH 1.5 M), a temperatura ambiente, disuelve rápidamente la sílice de la periferia, generando *composites* formados por un núcleo de sílice no poroso rodeado de un caparazón de carbono mesoporoso.
 - La disolución del núcleo de sílice sólido es un proceso relativamente lento ($K \approx 1.2 \times 10^{-10} \text{ g}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$), lo cual permite controlar de manera precisa el tamaño del núcleo silíceo en función del tiempo de exposición al agente disolvente.
- ‡ Se ha presentado una nueva ruta de síntesis de *composites* sílice-carbono de morfología esférica y de sus derivados de carbono (cápsulas de carbono mesoporoso). Su principal característica es el empleo como fuente de carbono del grupo orgánico del agente porógeno utilizado en la síntesis de nanoesferas de sílice mesoporosas.
- ‡ Se ha propuesto un mecanismo de formación del carbono a partir del grupo orgánico del agente porógeno. La conversión del grupo orgánico en carbono se logra mediante el empleo del ácido sulfúrico, el cual propicia las reacciones de deshidratación (aromatización) y sulfonación (entrecruzamiento).
- ‡ Se ha descrito una vía de síntesis de *composites* magnéticos formados por cápsulas de carbono con nanopartículas de óxido de hierro depositadas fundamentalmente en la pared de las cápsulas.
- ‡ Se ha demostrado que los *composites* magnéticos tipo cápsula presentan una elevada capacidad para inmovilizar biomoléculas (*i.e.* Citocromo C: $500 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ y Lacasa: $100 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$), tanto en los mesoporos de la corteza como en el macroporo central.
- ‡ Se ha encontrado que el biocatalizador formado por la Lacasa inmovilizada sobre las cápsulas magnéticas es capaz de degradar eficazmente dos

colorantes tipo antraquinona: verde ácido 25 y reactivo azul brillante de remazol.

- Se ha demostrado que el proceso de degradación es rápido para ambos colorantes, alcanzando rendimientos de ~ 80 % en apenas 1 h.
- Se ha comprobado que la actividad catalítica del biocatalizador se mantiene estable durante varios ciclos de reutilización (al menos 6 ciclos) y tras largos periodos de tiempo (*v.g.* 2 meses).

6. Publicaciones

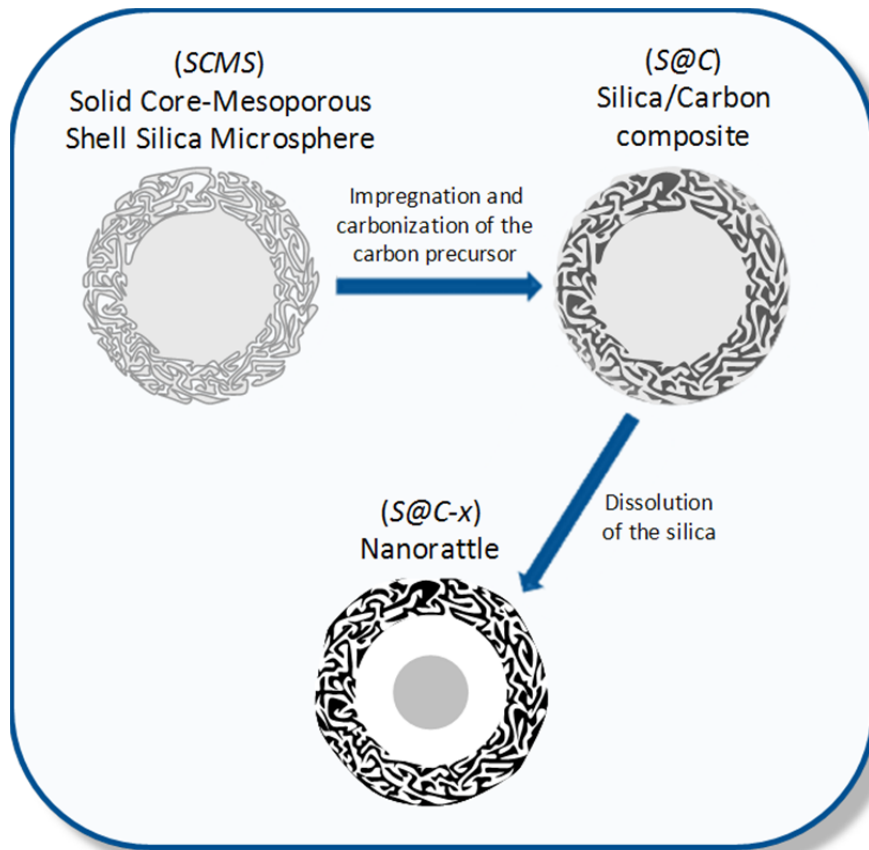
Bloque II

6.1. Artículo V

Silica@Carbon mesoporous nanorattle structures by selective etching strategy

Patricia Valle-Vigón, Marta Sevilla and Antonio B. Fuertes*

Materials Letters 64, 2010, 1587-1590.





Silica@Carbon mesoporous nanorattle structures by selective etching strategy

Patricia Valle-Vigón, Marta Sevilla, Antonio B. Fuentres*

Instituto Nacional del Carbón (CSIC), P.O. Box 73, 33080-Oviedo Spain

ARTICLE INFO

Article history:
Received 16 February 2010
Accepted 24 April 2010
Available online 1 May 2010

Keywords:
Silica
Carbon
Nanocomposite
Nanorattle
Porosity
Nanoparticle

ABSTRACT

A facile route for the fabrication of nanorattles composed of tunable silica spherical nanoparticles confined inside mesoporous carbon shells is presented. The synthetic strategy imply several steps: i) Synthesis of solid core-mesoporous shell silica microspheres, ii) infiltration of the mesoporous shell with a carbon precursor and its conversion in carbon through a carbonization process and iii) controlled dissolution of silica by means of a soft etching agent (NaOH 1.5 M). In this way, a variety of Silica@Carbon nanorattles of a diameter of ~430 nm can be produced. The diameter of the silica core can be uniformly tuned between 330 nm and 160 nm by varying the etching time between 2 h and 44 h. The rate constant for the dissolution process of silica core was estimated to be $k \approx 1.2 \times 10^{-10} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$. These nanorattles have a high BET surface area and a large pore volume, which depend on the amount of silica in the composite.

*Corresponding author. E-mail address: abefu@incar.csic.es (A.B. Fuentres). <http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2010.04.052>

1. Introduction

Inorganic or organic hollow particles have recently attracted great attention because they possess unique characteristics such as a large surface area, high permeability and a great capacity to store substances in their internal cavity. These properties open the door for their application as drug delivery vehicles, highly efficient catalysts, dye encapsulation or manipulation of biomolecules [1, 2]. The incorporation in the shell or in-

side the macroporous core of other nanoparticles with functional properties (*i.e.* catalytic, electrochemical, magnetic, etc) will allow the enhance the range of potential applications [3]. Specifically, the insertion of functional nanoparticles within the macroporous core results very attractive taking into account that such incorporated nanoparticle are well protected against aggregation or corrosion. Such nanocomposites formed by a hollow shell confining a solid particle with a diameter smaller than the

macroporous hollow core are commonly denoted as nanorattles and symbolized by $X@Y$, identifying X and Y the nature of the core and shell materials respectively [4]. The shell is usually made up of carbon, silica or polymeric materials, and in most cases it contains penetrating pores that provide a passage between the outside and the inner space of the particles. The core commonly has a different nature than the shell and it consist in metallic [5] or oxide [6] nanoparticles. In the present work we propose a simple synthetic strategy for the fabrication of nanorattles composed of tunable silica nanoparticles confined inside mesoporous carbon shells. Such Silica@Carbon nanorattles have not been described previously and they have potential interest taking into account that both materials have complementary properties, *i.e.* high porosity and good electrical

conductivity of carbon shell, and easy functionalization of the silica core. The synthetic scheme employed to obtain these nanorattles is illustrated in Figure S1 (Supplementary Information).

2. Experimental

Sub-micrometer-size solid core/ mesoporous shell (SCMS) silica microspheres were prepared as reported by Unger et al. [7]. The porosity of these particles was impregnated with a carbon precursor (furfuryl alcohol) and carbonized up to 800 °C under nitrogen. This silica-carbon composite was denoted as S-C. The Silica@Carbon nanorattles were synthesised by means of the treatment of the S-C microspheres with a dissolution of NaOH 1.5 M, at room temperatures and for different etching times, between 2 h and 44 h. The synthesised

Table 1 Structural properties of the silica@carbon nanorattles

Sample code	Etching time (h) ^a	Carbon (wt %)	SiO ₂ removed (wt %)	d _{silica} (nm) ^b	S _{BET} (m ² /g) ^c	V _p (cc/g) ^d	d _{pore} (nm) ^e
S-C	0	14	0	430	195	0.14	-
S@C-1	2	24.4	49	330	460 (1900)	0.51	3.3
S@C-2	6	25.3	58	310	500 (1980)	0.55	3.3
S@C-3	15	30	67	290	625 (2080)	0.77	3.7
S@C-4	23	40	75	260	800 (2000)	1.03	3.5
S@C-5	33	71.4	93	190	1400 (1960)	1.44	3.4
S@C-6	44	74.4	95	160	1390 (1870)	1.48	3.4
@C	HF (15 h)	100	100	0	2040	2.0	3.5

^a NaOH 1.5 M at room temperatura.

^b Diameter of the silica core calculated by the analysis of the SEM and TEM images.

^c BET surface area of nanocomposites. In parentheses is indicated the BET surface area in a carbon basis (m²·g⁻¹ C).

^d Total pore volume measured at p/p₀=0.99.

^e Maximum of the pore size distribution.

nanorattles are denoted as S@C- x being $x=1, 2, 3, 4, 5$ or 6 depending on etching time (see Table 1 for details). For comparison purposes a free-silica carbon capsules sample denoted as @C was prepared by treatment of the S-C composite with HF (48 wt %). The morphology of the powders was examined by scanning (SEM, Zeiss DSM 942) and transmission (TEM, JEOL-2000 FXII) electron microscopy. Nitrogen adsorption and desorption isotherms were performed at -196 °C in a Micromeritics ASAP 2020 volumetric adsorption system.

3. Results and Discussion

The SCMS silica microspheres used as the starting material for the fabrication of the nanorattles have a structure consisting in a nonporous nucleus (diameter ~ 320 - 340 nm) enveloped by a porous layer (thickness ~ 40 - 50 nm). The porosity of this layer is made up of uniform mesopores of around 2.7 nm and it provides to these particles of a high surface area of 450 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ and a pore volume of 0.29 $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$. Taken into account the physical and textural properties of the SCMS particles, it results that ~ 40 wt % of the silica is in the porous shell. In a first step of our synthesis strategy, the mesopores in the silica shell were impregnated by carbon as indicated in the experimental section and a silica-carbon composite (S-C) containing around 14-15 wt % of carbon is obtained. The infiltrated carbon does not completely

fill the silica pores and in consequence the S-C composite exhibits a certain porosity as revealed by the textural properties listed in Table 1.

The dissolution of silica in water consists basically in a depolymerization process, which is catalysed by the hydroxyl ions [8]. In alkaline solutions above pH 11, the rate of dissolution of the silica is a function of the surface of solid silica phase according to: $\text{Rate} = (-dM/dt) = kS$ [9]. The as-synthesised silica-carbon composite (S-C) has a BET surface area of 195 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, which is exclusively associated to the partially filled pores in the silica-carbon shell. In consequence, the silica in the shell exhibits a relatively large surface exposed to the attack of the etching agent, which explains its rapid dissolution. This is experimentally

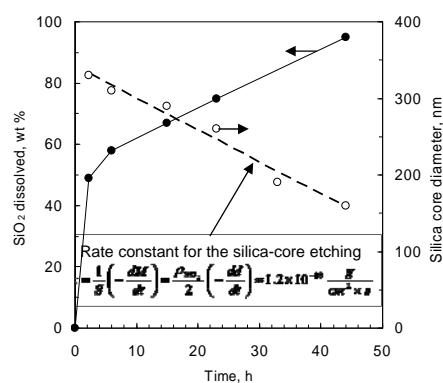


Figure 1. Variation of the amount of silica dissolved and the diameter of the silica core with time. The dashed line represents the fitting of the variation of core diameter with time to the equation rate for the dissolution of the silica core.

confirmed in Figure 1 where it can be seen that around of 50 wt % silica is dissolved in ~ 2 h, which represents a reduction of around 20 % of the diameter of the silica particles. These results are coherent with the estimated fraction of weight of the silica in the shell and the thickness of this porous layer. Once the porous silica shell has been dissolved, the etching of the nonporous silica core occurs more slowly. Thus, for $t > 2$ h, the

percentage of silica dissolved and the diameter of silica core varies linearly with time (see Figure 1), which reflect the fact that the surface of silica phase can be ascribed to the spherical surface of nonporous silica core. Fitting the variation of the silica core diameter with time ($t > 2$ h. Dashed line in Figure 1), the rate constant for the dissolution process was calculated ($k \approx 1.2 \times 10^{-10} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$).

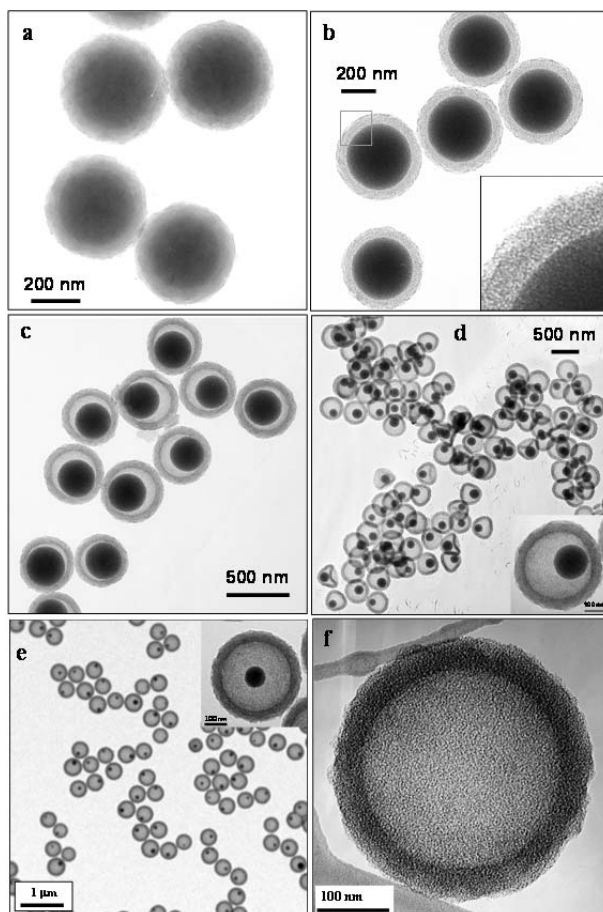


Figure 2 TEM images of silica@carbon composites: (a) S-C, (b) S@C-1, (c) S@C-4, (d) S@C-5, (e) S@C-6 and (f) carbon capsules @C

The TEM images in Figure 2 illustrate the evolution of the silica-carbon composites during the etching process, since the *S-C* sample to the carbon capsules (*@C*). The TEM image of the *S-C* microspheres (Figure 2a) shows a slight contrast between the shell (silica-carbon) and the core (nonporous silica). After 2 h of etching, the silica in the shell has been completely removed and the particles (*S@C-1* in Figure 2b) are made up of a mesoporous carbon shell (see inset in Figure 2b) enveloping a silica core of around 330 nm. The shrinking of this silica core for longer etching times give rise to the formation of *Silica@Carbon* nanorattles as clearly illustrated by the TEM images obtained for the *S@C-4* (Fig. 2c), *S@C-5* (Fig. 2d) and *S@C-6* (Fig. 2e) samples. As indicated by the Figure 1 and illustrated by the TEM images, the diameter of the silica core can be finely tuned by varying the etching time between 2 h and 44 h. An illustration of the variation of the diameter of the silica core with the etching time is obtained from the SEM images of the calcined *S@C-x* samples (see Figure S2 in Supplementary Information). Finally, when the *S-C* composites were treated with hydrofluoric acid, the silica was completely removed and free-silica hollow mesoporous carbon capsules (*@C*) are obtained (see Figure 2f).

Figure 3 presents the nitrogen sorption isotherms (Fig. 3a) and pore size distributions (Fig. 3b) for the silica-carbon composites and hollow carbon

particles (*@C*). The textural properties (BET surface area, pore volume and pore size) of these samples are listed in Table 1. The as-synthesised silica-carbon composite (*S-C*) exhibits a certain porosity as commented before. An analysis of the sorption isotherm reveals that the pores in the *S-C* sample are in the micropore range (< 2 nm) and they can be assigned

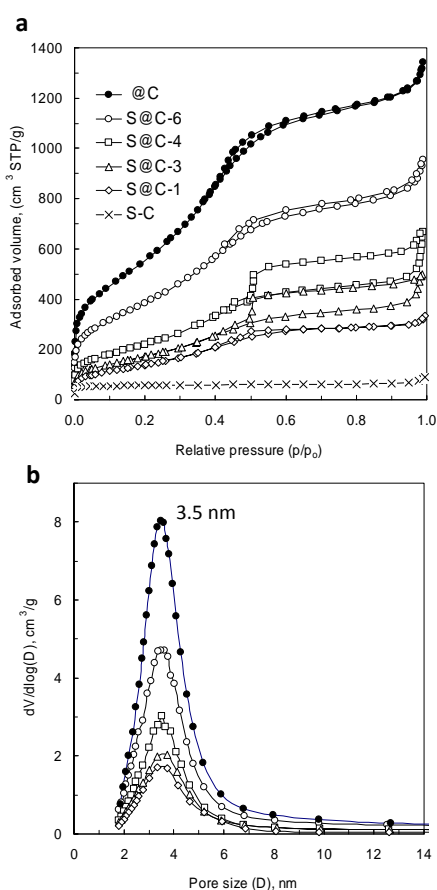


Figure 3 Nitrogen sorption isotherms (a) and pore size distributions (b) for the silica-carbon nanocomposites.

to nanospaces between the infiltrated carbon and the silica walls. As the silica core shrinks, the BET surface area and pore volume of the $S@C-x$ samples increase uniformly and, taking in account that the silica core is nonporous, the BET surface areas calculated in the carbon basis have values close to that of carbon capsules @C (see Table 1). Since the porosity of these samples is exclusively associated to shell-confined pores, the size of these pores remain almost invariable for the different nanorattle samples and the carbon capsules at ~ 3.5 nm as showed in Figure 3b.

4. Conclusions

In summary, we have illustrated a facile route for the fabrication of nanorattles composed of tunable silica spherical nanoparticles confined inside mesoporous carbon shells. The procedure employed is based on the controlled removal of silica in the silica-carbon composites prepared by the infiltration of the solid core-mesoporous shell silica microspheres with a carbon precursor. The action of etching agent (NaOH 1.5 M) at room temperature rapidly dissolves the silica in the shell, which results in a composite formed by a mesoporous carbon shell enveloping a nonporous silica core. The shrinking of the nonporous silica core takes place slowly,

which permits a fine control of the diameter of the silica core, which can be easily tuned between 330 nm (2 h etching) and 160 nm (44 h etching). Then, a variety of silica@carbon nanorattles can be easily synthesised by varying the etching time. The estimated rate constant for the dissolution of the silica core is $k \approx 1.2 \times 10^{-10} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$.

Acknowledgments

The financial support for this research provided by the MEC (MAT2008-00407) is gratefully acknowledged. M. S. and P. V.-V. acknowledge the assistance of the Spanish MCyT for the award of a postdoctoral and JAE-Predoc grants respectively.

References

- [1] Y. Ma, L. Qi, Journal of Colloid and Interface Science, 335 (2009) 1-10.
- [2] X.W. Lou, L.A. Archer, Z. Yang, Advanced Materials, 20 (2008) 3987-4019.
- [3] J. Liu, F. Liu, K. Gao, J. Wu, D. Xue, Journal of Materials Chemistry, 19 (2009) 6073-6084.
- [4] Y. Chen, H. Chen, L. Guo, Q. He, F. Chen, J. Zhou, J. Feng, J. Shi, ACS Nano, 4 (2010) 529-539.
- [5] W.M. Zhang, J.S. Hu, Y.G. Guo, S.F. Zheng, L.S. Zhong, W.G. Song, L.J. Wan, Advanced Materials, 20 (2008) 1160-1165.

- [6] A.B. Fuertes, M. Sevilla, T. Valdés-Solís, P. Tartaj, *Chemistry of Materials*, 19 (2007) 5418-5423.
- [7] G. Buchel, K.K. Unger, A. Matsumoto, K. Tsutsumi, *Advanced Materials*, 10 (1998) 1036-1038.
- [8] R.K. Iler, *The chemistry of silica: solubility, polymerization, colloid and surface properties, and biochemistry*, John Wiley & Sons, New York [etc.], 1979.
- [9] T.L. O'Connor, S.A. Greenberg, *Journal of Physical Chemistry*, 62 (1958) 1195-1198.

Supplementary Information**Silica@Carbon mesoporous nanorattle structures by selective etching strategy**

Patricia Valle-Vigón, Marta Sevilla, Antonio B. Fuertes*

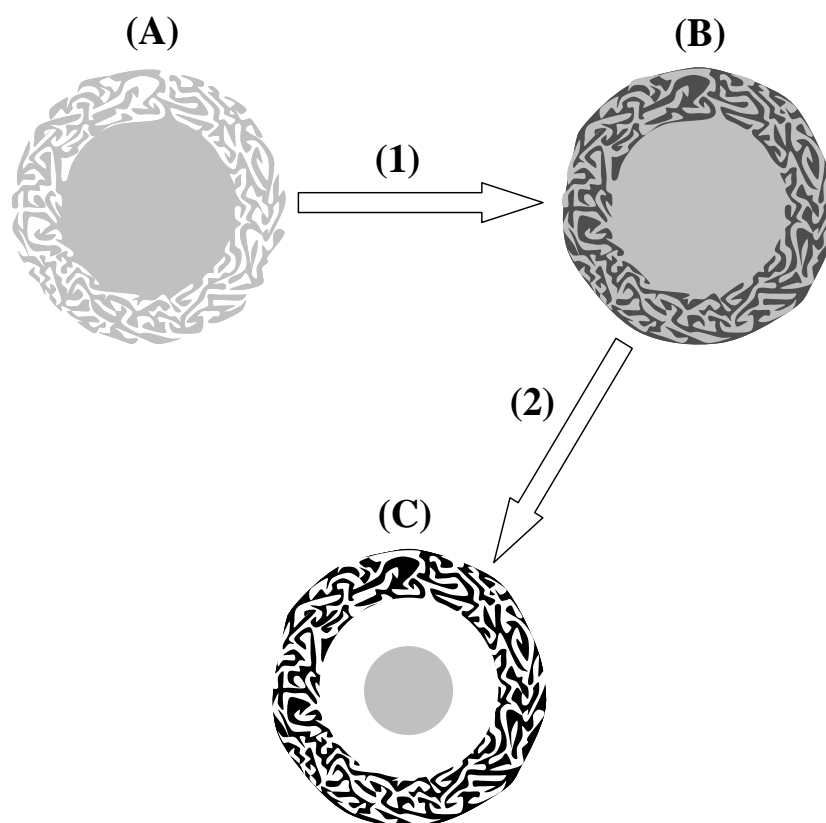
*Instituto Nacional del Carbón (CSIC), P.O. Box 73, 33080-Oviedo Spain**Corresponding author. E-mail address: abefu@incar.csic.es (A.B. Fuertes).

Figure S1. Illustration of the synthesis procedure. (A) Solid Core-Mesoporous Shell Silica Microsphere; (B) Silica/Carbon composite ($S@C$); (C) Nanorattle formed by a silica nanosphere confined inside of a mesoporous carbon shell ($S@C-x$). (1) Impregnation and carbonization of carbon precursor; (2) Dissolution of the silica.

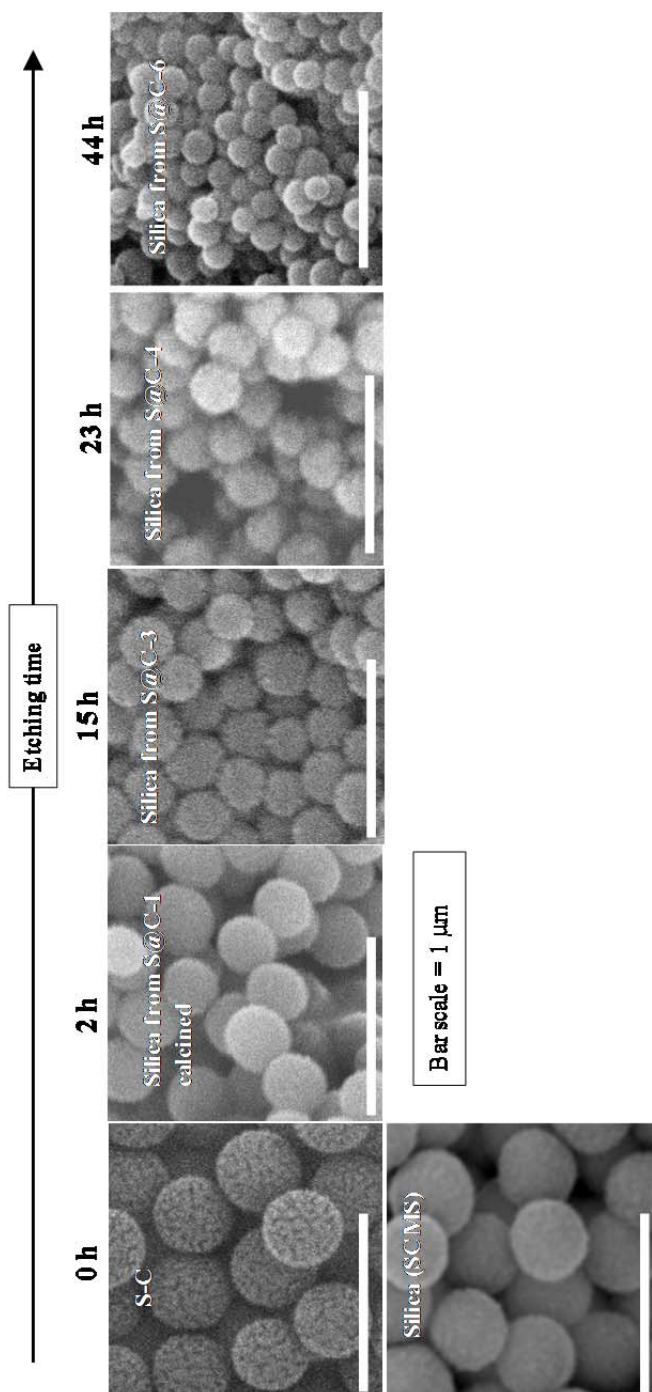


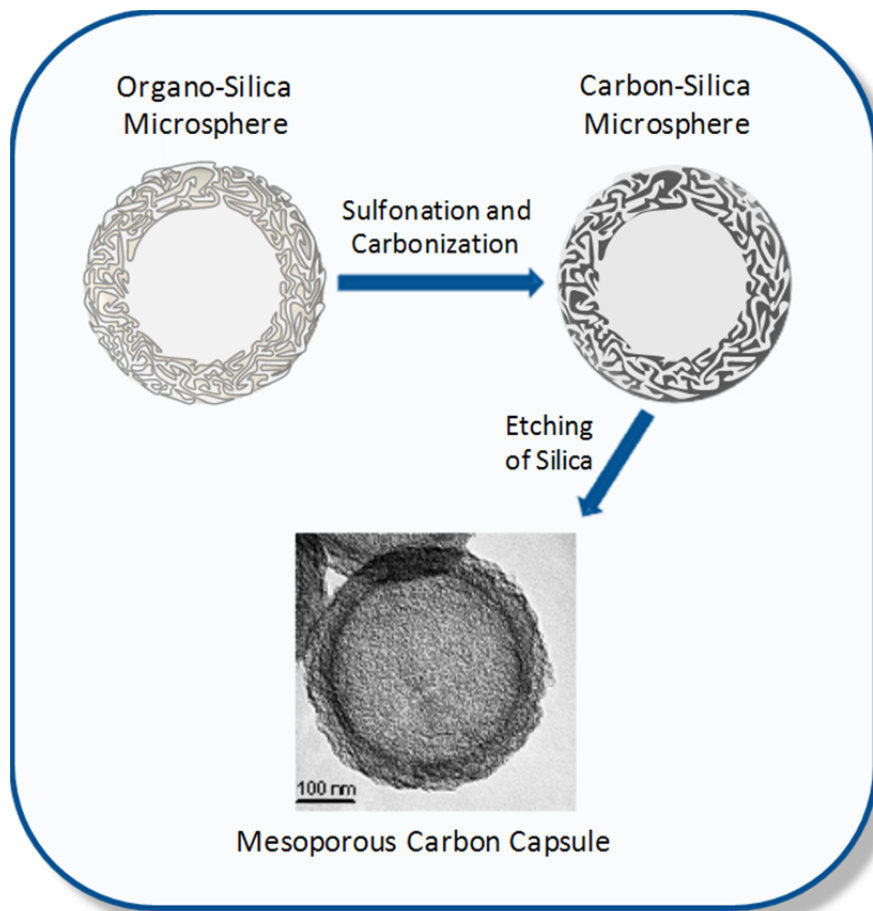
Figure S2. SEM images of the silica microspheres (SCMS), silica-carbon composites (S-C) and the silica cores obtained by the calcination (in air up to 600°C) of the S@C-x samples prepared at different etching times.

6.2. Artículo VI

Synthesis of uniform mesoporous carbon capsules by carbonization of organosilica nanospheres

Patricia Valle-Vigón, Marta Sevilla and Antonio B. Fuertes*

Chemistry of Materials, 22, 2010, 2526-2533.



Synthesis of uniform mesoporous carbon capsules by carbonization of organosilica nanospheres

Patricia Valle-Vigón, Marta Sevilla and Antonio B. Fuertes*

Instituto Nacional del Carbón (CSIC), P. O. Box 73, 33080-Oviedo, Spain

Received November, 3 2009. Revised Manuscript Received March 1, 2010

A synthetic method to produce uniform mesoporous hollow carbon nanospheres with a large surface area and uniform mesoporosity has been developed by employing, as carbon source an organic moiety used as porogen agent to synthesize of spherical organosilica nanoparticles with a core@shell (organic-inorganic) structure. The conversion of the organic moiety to carbon is achieved by means of sulphuric acid which considerably increases the carbon yield via dehydration and sulphonation reactions. The carbon capsules exhibit a uniform morphology (a diameter of ~440 nm and a shell thickness of ~50 nm), a high BET surface area ($1620 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), a large pore volume ($2.3 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$) and a porosity made up of mesopores centred at around 4.3 nm. Iron oxide magnetic nanoparticles were incorporated into the pores of the porous shell of the carbon capsules. The magnetic hollow nanoparticles were then used as support for the immobilization of the cytochrome C. A large amount of enzyme is stored in this magnetic nanocomposite (~500 mg Cyt·g⁻¹ support) which suggests that a significant fraction of enzyme is accommodated in the hollow core of the capsules.

Instituto Nacional del Carbón (CSIC), P.O. Box 73, 33080-Oviedo Spain

*Corresponding author. E-mail address: abefu@incar.csic.es (A.B. Fuertes).

Introduction

The fabrication of uniform sub-micrometric hollow particles (capsules) with an inorganic (silica, carbon, oxides, etc) or polymeric framework, has recently attracted great attention because these materials have the unique feature of providing a protected macroporous core suitable for encapsulating a large variety of substances.¹ Capsules with a porous shell are of great importance due to the fact that the permeable layer allows the species to be transported

between the macroporous core and the exterior of the capsule and also because the pores in this layer can be used to either incorporate, adsorb or immobilize guest substances.² In particular, sub-micrometric sized hollow carbon particles are of special interest because they combine a high permeability through the porous shell with a good chemical inertness and electronic conductivity. In addition, they are able to incorporate new functionalities with specific properties (i.e., magnetic, catalytic, electrochemical, etc) into the macroporous core or

into the pores of the shell of inorganic nanoparticles.³ Such multifunctional hollow carbon particles are very attractive as high-performance catalysts, drug delivery systems, or for the adsorption and immobilization of biomolecules. Several examples of these nanocomposites have been presented recently. Thus, Kim et al. reported the fabrication of Au nanoparticles trapped inside the macroporous core of carbon capsules.⁴ Chai et al. described the incorporation of PtRu nanoparticles inside the porous shell of carbon capsules and observed that this material exhibits a high specific activity for methanol electrooxidation.⁵ Ikeda et al. demonstrated that platinum nanoparticles encapsulated in a hollow porous carbon shell display a better catalytic performance for hydrogenation reactions than conventional catalysts (i.e., Pt supported on an activated carbon).⁶ Recently we reported the fabrication of core@shell materials made up of inorganic nanoparticles confined within the macroporous core of carbon capsules with a mesoporous shell.⁷ In addition, we demonstrated the importance of this core@shell architecture for encapsulating nanosized catalysts with a high catalytic performance in heterogeneous processes.⁸ A methodology for the preparation of uniform mesoporous carbon capsules with a mesoporous shell (SCMS) was first described by Hyeon et al.⁹ They chose a hard-templating route based on using monodisperse sub-micrometric solid core/mesoporous shell (SCMS) silica spheres as sacrificial tem-

plates.¹⁰ This type of silica particle is obtained by growing, upon the surface of the Stöber silica spheres, a mesoporous silica shell produced by the co-condensation of tetraethylortosilicate (TEOS) with a porogen agent such as octadecyltrimethoxysilane (C₁₈-TMS). On the other hand, Arnal et al. reported the fabrication of mesoporous hollow carbon microspheres by using as template a mesoporous binary oxide with a core@shell structure (SiO₂@ZrO₂).¹¹

The conventional synthetic strategy for obtaining mesoporous carbon capsules necessitates several supplementary steps: i) the infiltration of the mesopores of calcined SCMS silica particles by a carbon precursor (a phenol-formaldehyde mixture, furfuryl alcohol, glucose, etc), ii) the polymerization of this precursor, iii) the carbonization of the polymer and iv) the removal of the silica framework. This methodology involves a complex synthetic procedure consisting of multiple steps and the utilization of foreign substances such as carbon precursors and polymerization catalysts. In addition, as Ikeda et al. have emphasized, the infiltration method cannot guarantee the exclusive incorporation of the carbon precursor into mesopores of SCMS, as it also provokes the aggregation of particles.¹² Therefore, the development of simpler synthetic routes towards the formation of uniform porous carbon capsules is still an important challenge. In the present work we report an easy synthetic strategy to obtain

uniform and non-aggregated sub-micrometric spherical carbon capsules with a hollow macroporous core and a mesoporous shell structure. The synthetic scheme presented here employs as carbon precursor the organic moiety $(-\text{CH}_2)_{17}-\text{CH}_3$ of the organosilicon compound ($\text{C}_{18}\text{-TMS}$) to act as porogen agent in the synthesis of SCMS silica particles. Additionally, we investigate the mechanism of carbon formation, the incorporation of magnetic functionalities into the carbon capsules obtained and the possibility of using these magnetic hollow particles to immobilize the enzyme cytochrome C. The advantage of the methodology presented here is that it does not require the incorporation of polymeric carbon precursors and that it also avoids the infiltration step, thereby ensuring the formation of isolated hollow particles. Finally, it should be noted that this synthetic strategy opens up a novel route towards the synthesis of nanoporous carbons by employing, as carbon precursors, organic moieties attached to silica in organic-inorganic hybrid materials.

Experimental Section

Preparation of the carbon capsules.

Sub-micrometer-size solid core/ mesoporous shell (SCMS) silica particles were prepared as reported by Unger et al.¹⁰ In a typical synthesis of hollow carbon spheres, 1 g of uncalcined SCMS particles was treated with H_2O_2 (30 wt % in water) at room temperature for 15 h.

The oxidised product was collected by centrifugation and redispersed in a mixture of 10 g of H_2O and 18 mmol of H_2SO_4 ($\text{H}_2\text{SO}_4/\text{C}_{18}\text{-TMS}$ molar ratio ~ 12). This mixture was heat treated in air at 100°C for 5 hours and at 160°C for 15 h. The dark solid obtained was heated under N_2 up to 800°C (3 K/min) for 1 hour. Finally, the carbonized sample was treated with hydrofluoric acid (40%) in order to dissolve the silica framework. The carbonaceous residue was collected by filtration, washed with distilled water and dried at 120°C . This type of carbon capsule is designated as HC- C_{18} .

For comparison purposes, carbon capsules with macroporous hollow cores and a mesoporous shells were prepared according to the conventional infiltration procedure reported by Hyeon et al.⁹ Here we employed paratoluenesulphonic acid as polymerization catalyst and furfuryl alcohol as carbon precursor, which were infiltrated into the mesopores of calcined SCMS silica particles. The mesoporous carbon capsules prepared following this procedure are denoted as HC-FA.

Incorporation of magnetic nanoparticles within the pores of the carbon capsules.

To incorporate the iron oxide ferrite nanoparticles into the hollow carbon particles, the carbon capsules were impregnated with a solution formed by Fe (III) nitrate (Aldrich) dissolved in ethanol (~ 0.2 g iron nitrate/g ethanol). This solution was added to the carbon particles

dropwise until incipient wetness and then the impregnated sample was dried at 50°C in a vacuum oven. This process was repeated several times until the desired amount of inorganic precursor was attained (~31 wt % of the inorganic phase in the composite). To convert the inorganic precursor into oxide ferrite nanoparticles, the impregnated sample was exposed, in a closed vessel, to propionic acid vapours at 80 °C for 15 h and then thermally treated under N₂ at 260 °C for 2 h. The resulting composite was denoted as mHC-C₁₈.

Materials Characterization. The morphology of the powders was examined by scanning (SEM, Zeiss DSM 942) and transmission (TEM, JEOL-2000 FXII) electron microscopy. Nitrogen adsorption and desorption isotherms were performed at -196 °C in a Micromeritics ASAP 2020 volumetric adsorption system. The BET surface area was deduced from an analysis of the isotherm in the relative pressure range of 0.04- 0.20. The total pore volume was calculated from the amount of nitrogen adsorbed at a relative pressure of 0.99. The pore size distribution (PSD) was calculated by means of the Kruk- Jaroniec-Sayari method.¹³ The primary mesopore volume (V_m) and external surface area (S_{ext}) were estimated using the α_s -plot method. The reference adsorption data used for the α_s analysis of the silica and carbon samples correspond to a macroporous silica sample¹⁴ and a non-graphitized carbon black sample¹⁵,

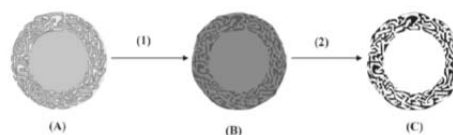


Figure 1. Illustration of the synthesis procedure. (A) Organosilica nanospheres (S-C₁₈); (B) Silica/Carbon composite (S-C); (C) mesoporous carbon capsule (HC-C₁₈). (1) Oxidation-sulphonation-carbonization of the organic moiety of C₁₈-TMS; (2) etching of silica.

respectively. Diffuse reflectance Fourier-Transform Infrared (FT-IR) spectra were recorded on a Nicolet Magna-IR 560 spectrometer fitted with a diffuse reflection attachment. The thermogravimetric analysis was performed in a CI Electronics system. Temperature programmed desorption (TPD) experiments were carried out in a chemisorption analyzer (Micromeritics, Autochem II) by heating the samples up to 800°C in a N₂ flow at a rate of 10 °C/min and recording the amounts of released gases on a mass spectrometer (OmniStar 3000). The Raman spectra were recorded on a Horiba (LabRam HR-800) spectrometer. The source of radiation was a laser operating at a wavelength of 514 nm and a power of 25 mW. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) was performed on a Specs spectrometer, using MgK α (1253.6 eV) radiation from a double anode at 50 w. X-ray diffraction (XRD) patterns were obtained on a Siemens D5000 instrument operating at 40 kV and 20 mA and using CuK α radiation ($\lambda=0.15406$ nm).

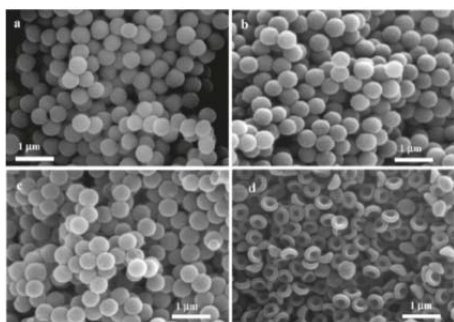


Figure 2. SEM images of (a) solid core mesoporous shell silica particles, (b) silica-carbon nanospheres, (c) spherical mesoporous carbon capsules and (d) deflated mesoporous carbon capsules.

Immobilization of cytochrome C over carbon capsules. For cytochrome C adsorption experiments, a series of standard solutions with concentrations in the 23-230 μM range were prepared by dissolving cytochrome c in a 25 mM stock buffer solution (Borax/NaOH buffer, pH 9.3). Around 10 mg of support was dispersed in 10 mL of the enzyme solution. The mixture was stored in a closed vessel and stirred at room temperature by using an orbital stirrer for around 60 h. To determine the amount of enzyme immobilized, the concentration in the solution was monitored by means of a UV-vis spectrophotometer (Shimadzu UV-2401PC) at a wavelength of 409 nm.

Results and Discussion

Morphology and structural properties of materials. The synthetic scheme used to obtain these mesoporous carbon capsules is illustrated in Figure 1. The

structural characteristics of the organo-silica nanospheres (S-C₁₈), the silica-carbon composite (S-C), the calcined silica (SCMS) and the hollow carbon particles (HC-C₁₈) were investigated by means of SEM, TEM and nitrogen physisorption. The SEM images for these samples are shown in Figure 2. It can be seen that the external appearance of the nanospheres of all the samples are identical and that they have a very uniform diameter of around 440 ± 20 nm. The as-prepared sample (S-C₁₈) that contains the organic $-(\text{CH}_2)_{17}\text{-CH}_3$ group attached to the silica is non-porous, as can be deduced from the nitrogen sorption isotherm shown in Figure 3a ($S_{\text{BET}} < 15 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$). This proves that the organic moiety is thoroughly incorporated into the shell layer of the organosilica nanospheres. When the S-C₁₈ sample is calcined, the resulting silica sample (SCMS) exhibits a well-developed porosity, generated as consequence of the removal of the organic group. Thus, it exhibits a BET surface area of $450 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ and a porosity made up of uniform mesopores centred at 2.7 nm, as can be seen from the pore size distribution (see inset in Figure 3a). The textural properties of these materials are summarized in Table 1. The treatment of the S-C₁₈ composite with sulphuric acid and the subsequent heat treatment following the methodology described in the experimental section leads to the formation of a silica-carbon composite (S-C), with a certain porosity (see Figure 3a and Table 1). This porosity consists of pores of around 2 nm (see

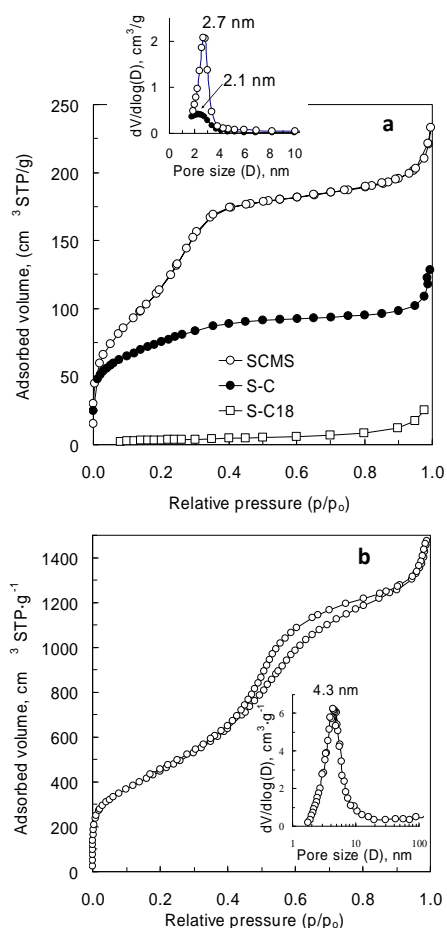


Figure 3. Nitrogen sorption isotherm and pore size distributions (Insets) of: (a) silica (SCMS) and silica composites (S-C18 and S-C), and (b) carbon capsules (HC-C18).

inset in Figure 3a), which are generated by the release of volatile gases produced during pyrolysis. From a comparison of the textural properties of the SCMS and the S-C samples it can be deduced that the carbon present in the S-C composite occupies $\sim 50\%$ of the pore volume of the SCMS silica.

The dissolution of the silica framework of the silica-carbon particles (S-C) gives rise to uniform carbon nanospheres with a diameter of around 440 nm, as can be seen from the SEM image (see Figure 2c). These particles exhibit hollow cores as the TEM images in Figure 4a-c clearly show. The diameter of the macroporous core is around 350 nm. The shell of these capsules, which has a thickness of ~ 50 nm, contains framework-confined pores, as revealed by the TEM image shown in Figure 4c. The textural characteristics of these porous capsules were examined by means of the nitrogen sorption isotherm and pore size distribution (Figure 3b). There is a large nitrogen uptake for $p/p_0 > 0.9$, indicating a textural porosity that is related to the presence of interparticle voids between the hollow particles. The carbon capsules have a large BET surface area of $1620 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ and a high pore volume of $2.3 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ ($1.73 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ corresponding to the shell-confined pores, as can be deduced from the α_s -plot analysis of the adsorption branch). Moreover, the porosity is made up of mesopores in the ~ 2 - 10 nm range (Full width at half maximum-FWHM- of 2.8 nm) the maximum being centred at 4.3 nm (see Figure 3b, inset). These results clearly show the successful formation of mesoporous carbon capsules following the methodology presented.

The morphology of the carbon particles largely depends on the carbon yield (X_C) which is here defined as the weight

Table 1. Textural properties of the organosilica (S-C18), silica (SCMS), silica-carbon composite (S-C) and hollow carbon (HC) particles.

Sample	S_{BET} ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	V_p ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	Pore size (nm)	FWHM (nm)	α_s -plot results	
					V_m ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	S_{ext} ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)
S-C ₁₈	14	< 0.05	-	-	-	-
SCMS	450	0.36	2.7	0.9	0.24	58
S-C	270	0.2	2.1	-	0.13	14
HC-C ₁₈	1620	2.3	4.3	2.8	1.73	168
HC-FA	2040	2.1	3.5	1.8	1.71	113

^a Pore volume determined at $p/p_0=0.99$; ^b Maximum of the pore size distribution; ^c Full Width at Half Maximum of the pore size distribution; ^d Pore volume of structural mesopores; ^e External surface area

fraction of the alkyl group $-(\text{CH}_2)_{17}-\text{CH}_3$ that is converted to carbon. Thus, for $X_C > 0.25$, the synthesised hollow carbon nanoparticles have a spherical morphology (capsules), whereas for $X_C < 0.25$, the particles appear as deflated capsules with a folded porous carbon shell. This suggests that in the latter case, the carbon shell lacks the mechanical strength needed to maintain its spherical shape. We have investigated the effects of a variety of synthetic parameters on the carbon yield and found that it mainly depends on the $(\text{H}_2\text{SO}_4/\text{C}_{18}\text{-TMS})$ molar ratio employed for the synthesis. Thus, for $(\text{H}_2\text{SO}_4/\text{C}_{18}\text{-TMS}) < 8$, the result is $X_C < 0.25$ and, consequently, the carbon particles produced appear as deflated capsules. The morphology of these deflated capsules is illustrated by the SEM (Figure 2d) and TEM (Figure 4d) images. In our procedure we selected a molar ratio $(\text{H}_2\text{SO}_4/\text{C}_{18}\text{-TMS})=12$, which we consider to be the optimal for obtaining carbon capsules with a spherical

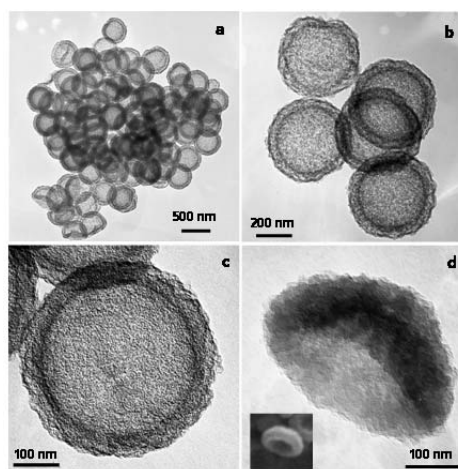


Figure 4. TEM images of hollow mesoporous carbon nanospheres (a, b and c) and deflated carbon capsules (d). Inset in (d) shows a SEM image of a deflated capsule.

morphology. The modification of the appearance of the hollow carbon nanoparticles from spherical to deflated does not imply a substantial modification in the textural properties, as can be seen from a comparison of the nitrogen sorption isotherms and pore size distributions obtained for both types of carbon nanoparticles (see Figure S1 in Supporting Information).

A comparison of the structural (TEM images) and textural (nitrogen sorption isotherms and pore size distributions) properties of the carbon capsules prepared according to the methodology reported in the present work (HC-C₁₈) with those synthesised by a conventional impregnation method (HC-FA) is shown in Figure S2 (Supporting Information). It reveals that, whereas the structural properties (i. e. diameter of the nano-

spheres and thickness of the porous shell) are analogous in both cases, the textural characteristics are somewhat different (see Table 1). The most important difference is related to pore size, which is larger in the HC-C₁₈ capsules than in the HC-FA ones.

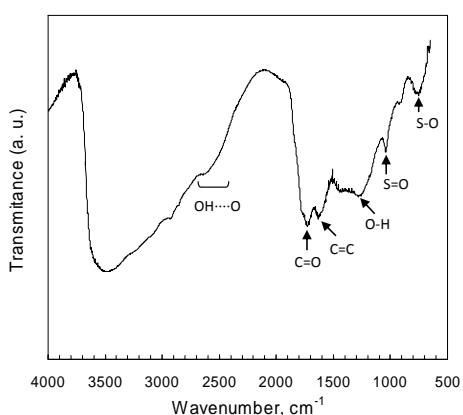


Figure 5. FTIR spectrum of the S-C₁₈ composite treated with H₂SO₄ at 160°C for 15 h.

Mechanism of the formation of the carbonaceous material. The conversion of the alkyl group -(CH₂)₁₇-CH₃ attached to silica to carbon was investigated. In the absence of sulphuric acid, this organic group completely decomposes into gaseous species during pyrolysis (see Figure S3 in Supporting Information). In contrast, when the process occurs in the presence of sulphuric acid, a substantial fraction of the organic moiety is converted into carbon (up to 30 wt %). The conversion of the organic substances into carbon in presence of sulphuric acid is a procedure commonly employed to fabricate templated mesoporous car-

bons.¹⁶ Thus, Kim et al. reported the fabrication of mesoporous carbons by means of the carbonization of the surfactant (Pluronic P123) confined inside the porosity of the silica, with the aid of the sulphuric acid.¹⁷ Moreover, several authors have found that the sulphonation of polymeric resins increases the carbonization yield.¹⁸ However, although the sulphuric acid has been widely employed to prepare carbon materials, its role in the conversion of organic molecules to carbon has hardly been investigated.

In a first step the organosilica microspheres were oxidised with H₂O₂. We observed that this pre-treatment causes a slight increment of the carbon yield (~10 wt %), which is important to obtain robust carbon capsules. In our opinion, this is a consequence of the fact that the oxidation of the C₁₈-alkyl chain by H₂O₂ introduces oxygen functionalities, which favours the dehydration reactions by the H₂SO₄. In order to clarify the role of the sulphuric acid in the formation of the carbonaceous material, we analyzed the chemical characteristics of composites at several stages during carbonization. Thus, for a composite obtained after treatment with sulphuric acid at 160°C and subsequently washed with water to remove the unreacted sulphuric acid, the FTIR spectrum (Figure 5) clearly reveals the formation of sulphonic groups (-SO₃H). Indeed, the band at 780 cm⁻¹ can be assigned to S-O stretching vibrations, whereas the sharp peak at

1050 cm^{-1} is associated to symmetric S=O stretching vibrations.¹⁹ Important also is the presence of a broad band at 2450-2700 cm^{-1} , which can be assigned to an overtone of the bending mode of OH · · O linked by a strong hydrogen bond, suggesting that some $-\text{SO}_3\text{H}$ groups are contiguous.²⁰ The other bands that appear in the spectrum can be assigned to C=O stretching (1730 cm^{-1}), C=C stretching (1630 cm^{-1}), CH_3 asymmetric bending (1450 cm^{-1}) and O-H bending (1300 cm^{-1}). The presence of C=C linkages suggests that in parallel with the sulphonation of the organic moiety, a dehydration process occurs. The heat treatment of the sulphonated sample causes the sulphonic groups to decompose, as evidenced by the results obtained by the thermogravimetric analysis (TGA) and the temperature-programmed desorption (TPD) experiments (Figure 6). The weight of the sample undergoes a pronounced decrease in the 150-350°C range, maximum rate of weight loss occurring at around 230°C (Figure 6a). This weight loss can be ascribed to the decomposition of the unreacted sulphuric acid ($\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{SO}_3$) and of a substantial fraction of the previously generated sulphonic groups, as can be deduced from the TPD (Figure 6b), which shows that the release of SO_2 , H_2O , CO and CO_2 reaches a maximum at 220-230°C. The peaks of the CO and CO_2 released at this temperature reveal that, as the sulphuric acid and the sulphonic groups decompose, the carbonaceous material is partially gasified

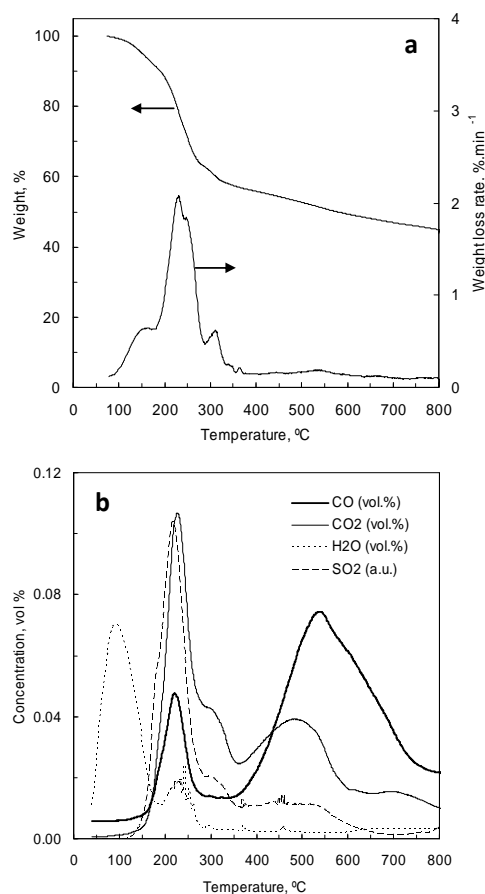


Figure 6. (a) Modification of the weight and weight loss rate (TGA experiment), and (b) the concentration of evolved gases (TPD experiment) during the thermal treatment under nitrogen of a sample treated in air at 160°C (15 h) in the presence of H_2SO_4 . Heating rate: 5 °C/min.

due to its oxidation by the *in situ* produced SO_3 ($\text{SO}_3 + \text{C} \rightarrow \text{SO}_2 + \text{CO}/\text{CO}_2$). More detailed information about the evolution of the chemical nature of the carbonaceous material with temperature can be deduced from an analysis of

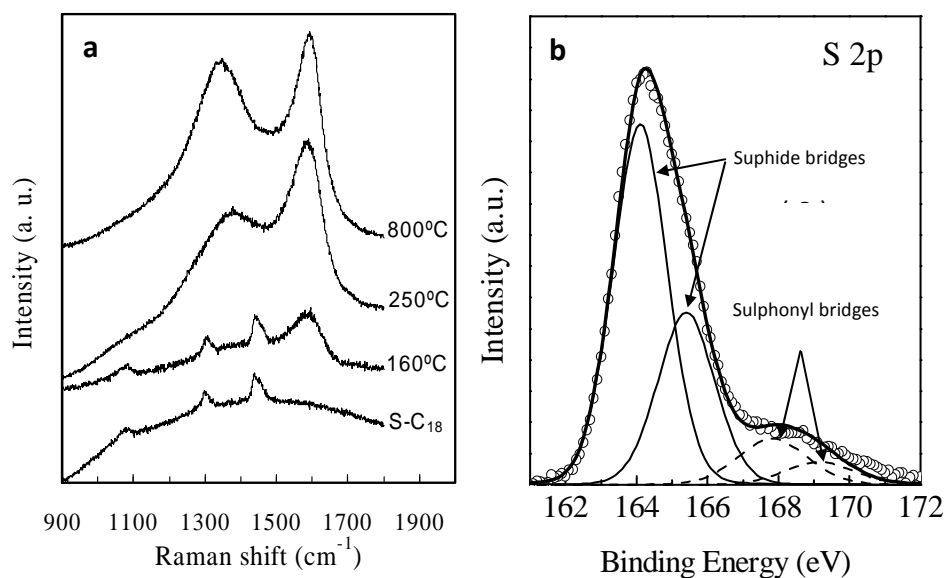


Figure 7. (a) Raman spectra of the samples collected at different stages of the carbonization process. (b) S_{2p} XPS spectrum of a silica-carbon composite carbonized at 800°C under N₂.

the Raman spectra obtained for the samples at several stages of carbonization. The as-synthesised organosilica composite S-C₁₈ exhibits three peaks which are characteristic of the saturated alkyl chain associated to silica ($\equiv\text{Si}(\text{CH}_2)_{17}\text{-CH}_3$).²¹ The sample treated with sulphuric acid at 160°C exhibits an additional weak band centred at 1580 cm⁻¹, which is characteristic of alkene stretching vibrations²¹ and suggests the formation of C=C linkages due to dehydration reactions catalysed by the sulphuric acid. This conclusion is coherent with what was previously deduced from the FTIR analysis (see Figure 5). The composite obtained by heat treatment up to 250°C exhibits two broad overlapping bands at around 1360 (D-mode) and

1587 (G-mode) cm⁻¹, which reveal the presence of C sp² atoms in benzene or condensed benzene rings of amorphous (partially hydrogenated) carbon²² and aromatic carbon clusters. Finally, it can be seen that the G-band in the sample carbonized at 800°C is narrower than the one at 250°C, indicating an increase in the size of the aromatic clusters in the carbonaceous material. This result is in corroborated by the XRD pattern corresponding to the carbon capsules obtained at 800°C (see Figure S4 in Supporting Information). This pattern exhibits a well-defined broad (002) diffraction peak ($2\theta \sim 10\text{-}30^\circ$) attributable to amorphous carbon composed of aromatic carbon sheets oriented in a considerably random fashion.

The sulphur content associated to the carbonized sample (800°C) was of the order of ~1.5 wt % as determined by elemental analysis. The sulphur functionalities in this sample were examined by means of X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The analysis of the S 2p XPS spectrum (Figure 7b) shows that the sulphur is associated to carbon forming sulphide bridges (-S-, peaks at 164.1 eV and 165.4 eV) and sulphonyl bridges (-SO₂-, peaks at 167.8 eV and 169.1 eV).^{18b, 18c} Most of the sulphonyl bridges formed through the dehydration of sulphonic groups decompose during pyrolysis (via deoxidation reactions) and are transformed into sulphide bridges. In consequence, the sample carbonized at 800°C has a high (-S-)/(-SO₂-) ratio of ~6.3 as estimated by XPS analysis. The above results show that sulphuric acid is involved in two types of processes, i. e. dehydration reactions and the formation of sulphonic groups, both of which play an important role in the formation of carbonaceous residue. Thus, whereas dehydration reactions favour aromatization, sulphonation increases the carbonization yield due to cross-linking processes that occur through the formation of sulphonyl and sulphide bridges between adjacent phenyl rings. On the basis of the previous results, Figure 8 shows a schematic illustration of the formation of carbonaceous material via the sulphonation of organic alkyl groups attached to silica. We hypothesise that the role of sulphuric acid in the formation of carbon from sucrose, commonly employed to

fabricate templated carbons, is similar to that described here in relation to the -(CH₂)₁₇-CH₃ alkyl group.

Cytochrome C immobilization over carbon capsules with magnetic functionalities. The incorporation of magnetic nanoparticles inside the pores of carbon substrates is especially relevant to applications that require the recycling or the separation of the support from the rest of system. We have applied this concept to carbon capsules fabricated according to the procedure presented before. In a first step, we deposited iron oxide magnetic nanoparticles inside the pores of the porous carbon shell. Then, in order to demonstrate the applicability of this magnetic system, we employed the magnetic carbon capsules as support to immobilize an enzyme. The insertion of the magnetic nanoparticles was carried out following the methodology described by us elsewhere.²³ The magnetic carbon capsules (denoted as mHC-C₁₈) contained ~31 wt % of iron oxide ferrite nanoparticles and they have a BET surface area of 710 m²·g⁻¹, a framework-confined mesopore volume of 0.54 cm³·g⁻¹ and a mesopore size centred at ~3 nm. As a model enzyme for immobilization, we used cytochrome C (pI ~9.8, MW=12.4 kDa, size: 2.6×3.2×3.3 nm³).²⁴ Experimental details about the preparation of magnetic composites and the immobilization of cytochrome C are given as Supporting Information. The TEM image in Figure 9a reveals that the iron oxide nanoparticles

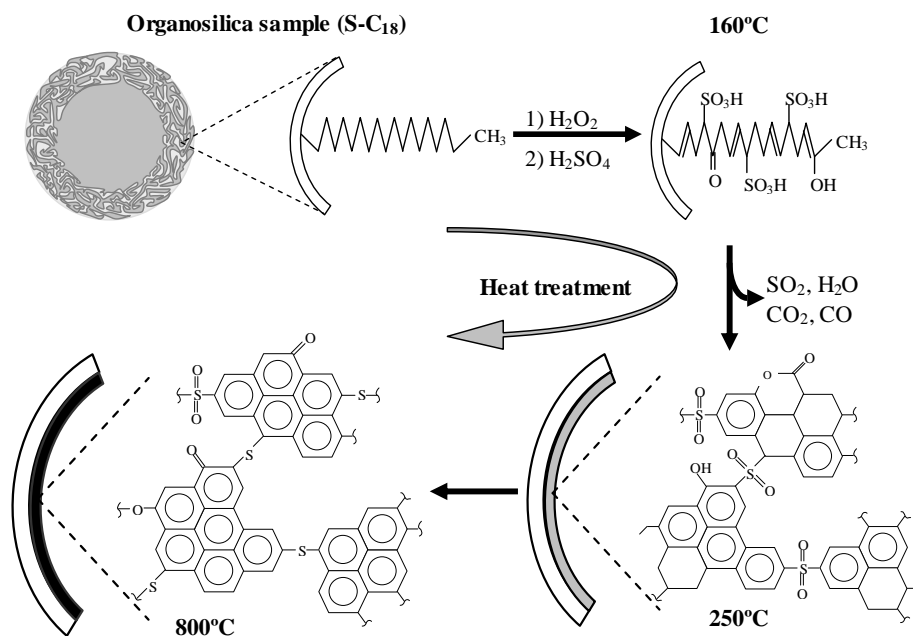


Figure 8. Schematic illustration of the transformation of the $-(\text{CH}_2)_{17}\text{-CH}_3$ alkyl group to carbon with the aid of sulphuric acid

are mainly deposited on the porous shell of the carbon capsules. They consist of iron oxide spinel nanomagnets (magnetite@magnetite) as revealed by the XRD pattern shown in Figure 9b and they have a size of around 11.5 nm as deduced by applying the Scherrer equation to the (311) diffraction peak. The adsorption isotherm corresponding to the adsorption of cytochrome C by the magnetic hollow particles at pH 9.3 is shown in Figure 9c. It can be seen that these hollow nanoparticles immobilize a large amount of enzyme, the maximum amount being $\sim 500 \text{ mg Cyt.g}^{-1}$. This quantity is considerably higher than the values found in the literature for con-

ventional mesoporous carbons, in spite of the fact that the magnetic carbon capsules exhibit a lower pore volume. Thus, Vinu et al. reported for CMK-3 templated mesoporous carbons (pore volume: $1.3 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$; pore size: $\sim 4.3 \text{ nm}$), a maximum loading of cytochrome C of $\sim 220 \text{ mg Cyt.g}^{-1}$.²⁵ This substantial difference in the amounts of enzyme immobilized may be due to the fact that a significant fraction of the enzyme immobilized is accommodated inside the macroporous core of the carbon capsules. This hollow core acts as a nanocontainer, which considerably enhances the capacity of immobilization in relation to what might be expected from the

pore volume of the mesopores in the shell ($0.54 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$). An important advantage of using magnetic carbon capsules to immobilize biomolecules is that they can be easily recovered from the reaction media by means of an external magnetic field. Indeed, it has been ex-

perimentally observed that enzyme loaded mHC-C₁₈ particles dispersed in a buffer solution are attracted by a conventional magnet placed close to the vessel, a clear demonstration of the efficacy of magnetic separation (see Figure 9d).

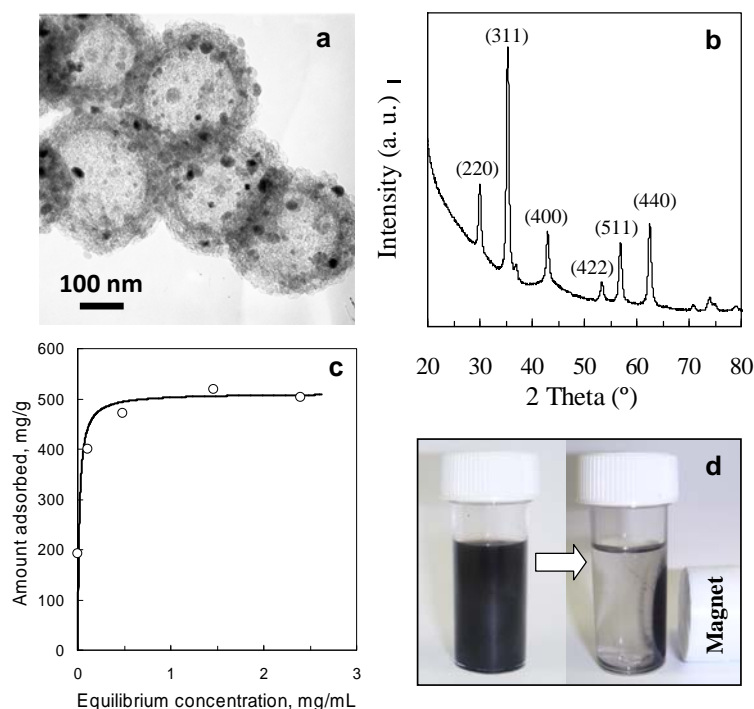


Figure 9. (a) TEM image of the carbon capsules containing magnetic iron oxide nanoparticles (mHC-C₁₈ sample). (b) XRD pattern of the mHC-C₁₈ sample. (c) Adsorption isotherm of Cytochrome C on the magnetic carbon capsules (room temperature, pH=9.3). (d) Example of magnetic separation of the mHC-C₁₈ capsules loaded with cytochrome C.

Conclusions

In summary, we have reported a synthetic procedure for successfully fabricating uniform carbon capsules with a structure consisting of a hollow macroporous core and a mesoporous

shell. The procedure employs, as carbon source, an organic moiety that acts as porogen agent in the synthesis of solid core@mesoporous shell silica nanospheres. The conversion of the organic moiety to carbon is achieved by means of sulphuric acid which considerably

increases the carbon yield via dehydration and sulphonation reactions. These favour the aromatization and cross-linking processes through the formation of sulphonyl and sulphide bridges. The present approach provides an easy route for synthesising uniform mesoporous hollow carbon particles. These mesoporous carbon capsules can be used in various applications such as drug delivery or enzyme immobilization. In the present work, we have demonstrated this concept by attaching iron oxide magnetic nanoparticles to the carbon capsules and employing this kind of magnetic nanocomposite for the immobilization of an enzyme (cytochrome C). The results obtained indicate that these magnetic capsules are able to immobilize a large amount of enzyme and suggest that a considerable fraction of the enzyme is stored in the hollow core of the magnetic capsules.

Acknowledgments. The financial support for this research work provided by the Spanish MCyT (MAT2008-00407) is gratefully acknowledged. P. V-V. and M. S. acknowledge the assistance of the Spanish MCyT for its award of a Pre-doctoral grant (FPI) and a Postdoctoral Mobility contract, respectively.

References

- (1) (a) Ma, Y.; Qi, L. *J. Coll. Interf. Sci.* **2009**, *335*, 1. (b) Lou, X.; Archer, L. A.; Yang, Z. *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 3987.
- (2) (a) Yu, A.; Wang, Y.; Barlow, E.; Caruso, F. *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 1737. (b) Zhu, Y.; Kockrick, E.; Ikkoma, T.; N. Hanagata and S. Kaskel, *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 2547. (c) Zhao, W.; Lang, M.; Li, Y.; Li, L.; Shi, J. *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 2778; (d) Zhu, Y.; Shi, J.; Shen, W.; Dong, X.; Feng, J.; Ruan, M.; Li, Y. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5083.
- (3) (a) Kim, M.; Sohn, K.; Na, H. B.; Hyeon, T. *Nano Lett.*, **2002**, *2*, 1383. (b) Zhang, W-M.; Hu, J-S.; Guo, Y-G.; Zheng, S-F.; Zhong, L-S.; Song, W-G.; Wan, L-J. *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 1160. (c) Guo, L.; Cui, X.; Li, Y.; He, Q.; Zhang, L.; Bu, W.; Shi, J. *Chem. Asian J.*, **2009**, *4*, 1480. (d) Fang, B.; Kim, J. H.; Lee, C.; Yu, J-S. *J. Phys. Chem. C*, **2008**, *112*, 639. (e) Zheng, R.; Meng, X.; Tang, F.; Zhang, L.; Ren, J. *J. Phys. Chem. C*, **2009**, *113*, 13065.
- (4) Kim, J. Y.; Yoon, S. B.; Yu, J.-S. *Chem. Commun.* **2003**, 790.
- (5) Chai, G. S.; Yoon, S. B.; Kim, J. H.; Yu, J-S. *Chem. Commun.* **2004**, 2766.
- (6) Ikeda, S.; Ishino, S.; Harada, T.; Okamoto, N.; Sakata, T.; Mori, H.; Kuwabata, S.; Torimoto, T.; Matsumura, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 7063.
- (7) Fuertes, A. B.; Sevilla, M.; Valdes-Solis, T.; Tartaj, P. *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 5418.

- (8) Valdés-Solís, T.; Valle-Vigón, P.; Sevilla, M.; Fuertes, A. B. *J. Catal.* **2007**, *251*, 239.
- (9) (a) Bon, S.; Sohn, Y. K.; Kim, J. Y.; Shin, C-H.; Yu, J-S.; Hyeon, T. *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 19; (b) Kim, M.; Yoon, S. B.; Sohn, K.; Kim, J. Y.; Shin, C-H.; Hyeon, T.; Yu, J-S. *Microp. Mesop. Mater.* **2003**, *63*, 1.
- (10) Büchel, G.; Unger, K. K.; Matsumoto, A.; Tsutsumi, K. *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 1036.
- (11) Arnal, P. M.; Schuth, F.; Kleitz, F. *Chem. Commun.* **2006**, 1203.
- (12) Ikeda, S.; Tachi, K.; Ng, Y.; Ikoma, Y.; Sakata, T.; Mori, H.; Harada, T.; Matsumura, M. *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 4335.
- (13) Kruk, M.; Jaroniec, M.; Sayari, A. *Langmuir*, **1997**, *13*, 6267.
- (14) Jaroniec, M.; Kruk, M.; Oliver, J. P. *Langmuir*, **1999**, *15*, 5410.
- (15) Kruk, M.; Jaroniec, M.; Gadkaree, K. P. *J. Colloid Interface Sci.*, **1997**, *192*, 250.
- (16) (a) Ryoo, R.; Joo, S.-H.; Jun, S. *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 7743. (b) Jun, S.; Joo, S. H.; Ryoo, R.; Kruk, M.; Jaroniec, M.; Liu, Z.; Ohsuna, T.; Terasaki, O. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 10712.
- (17) Kim, J.; Lee, J.; Hyeon, T. *Carbon* **2004**, *42*, 2711.
- (18) (a) Neely, J. W. *Carbon* **1981**, *19*, 27. (b) Matsuda, M.; Funabashi, K. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **1987**, *25*, 669. (c) Malika, D. J.; Trochimczukb, A. W.; Jyoc, A.; Tylusd, W. *Carbon* **2008**, *46*, 310.
- (19) (a) Sahin, Y.; Aydın, A.; Udum, Y. A.; Pekmez, K.; Yıldız, A. *J. Appl. Polym. Sci.* **2004**, *93*, 526. (b) Tian, X.; Su, F.; Zhao, X. S. *Green Chem.* **2008**, *10*, 951.
- (20) Suganuma, S.; Nakajima, K.; Kitano, M.; Yamaguchi, D.; Kato, H.; Hayashi, S.; Hara, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 12787.
- (21) Socrates, G. *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies*, 3. ed.; Wiley: New York, **2005**.
- (22) (a) Ferrari, A. C., Robertson J. *Phys. Rev. B* **2000**, *61*, 14095. (b) Schwan, J.; Ulrico, S.; Batori, V.; Ehrhardt, H. *J. Appl. Phys.* **1996**, *80*, 440.
- (23) (a) Fuertes, A. B.; Valdés-Solís, T.; Sevilla, M.; Tartaj, P. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 3648. (b) Sevilla, M.; Valle-Vigón, P.; Tartaj, P.; Fuertes, A. B. *Carbon* **2009**, *47*, 2519.
- (24) (a) Ochi, H.; Hata, Y.; Tanaka, N.; Kakudo, M.; Sakurai, T.; Aihara, S.; Morita, Y. *J. Mol. Biol.*, **1983**, *166*, 407. (b) Macdonald, I. D. G.; Smith, W. E. *Langmuir* **1996**, *12*, 706.
- (25) Vinu, A.; Streb, C.; Murugesan, V.; Hartmann, M. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 8297.

Supplementary Information

Synthesis of uniform mesoporous carbon capsules by carbonization of organosilica nanospheres

Patricia Valle-Vigón, Marta Sevilla, Antonio B. Fuertes*

Instituto Nacional del Carbón (CSIC), P.O. Box 73, 33080-Oviedo Spain

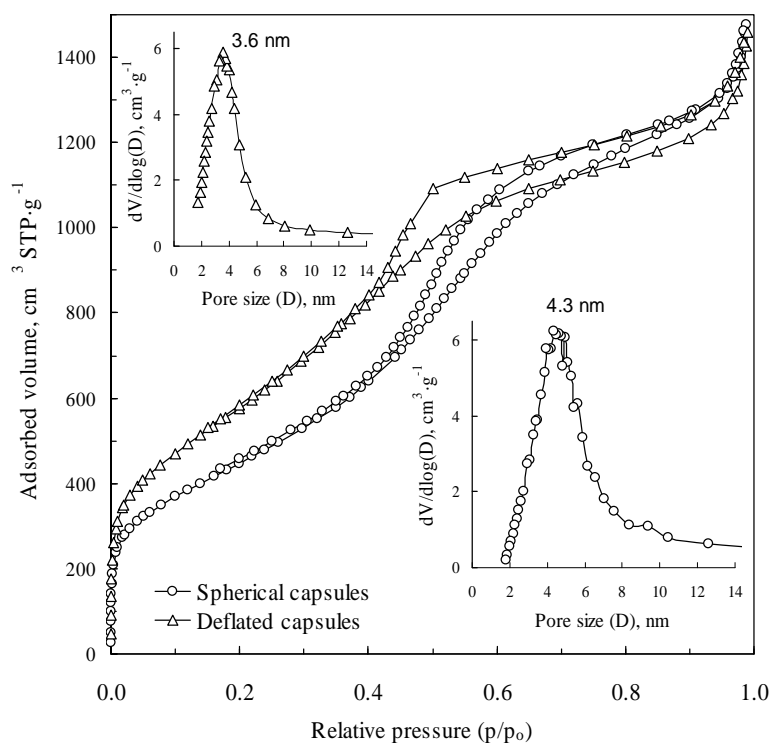
*Corresponding author. E-mail address: abefu@incar.csic.es (A.B. Fuertes).

Figure S1. Comparison of nitrogen sorption isotherms and pore size distributions (insets) obtained for the spherical and deflated carbon capsules. For the deflated capsules the values of the BET surface area, total pore volume and mesopore volume are $2100 \text{ m}^2/\text{g}$, $2.26 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ and $1.63 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ respectively. The textural data for the spherical carbon capsules (HC-C₁₈) are listed in Table 1.

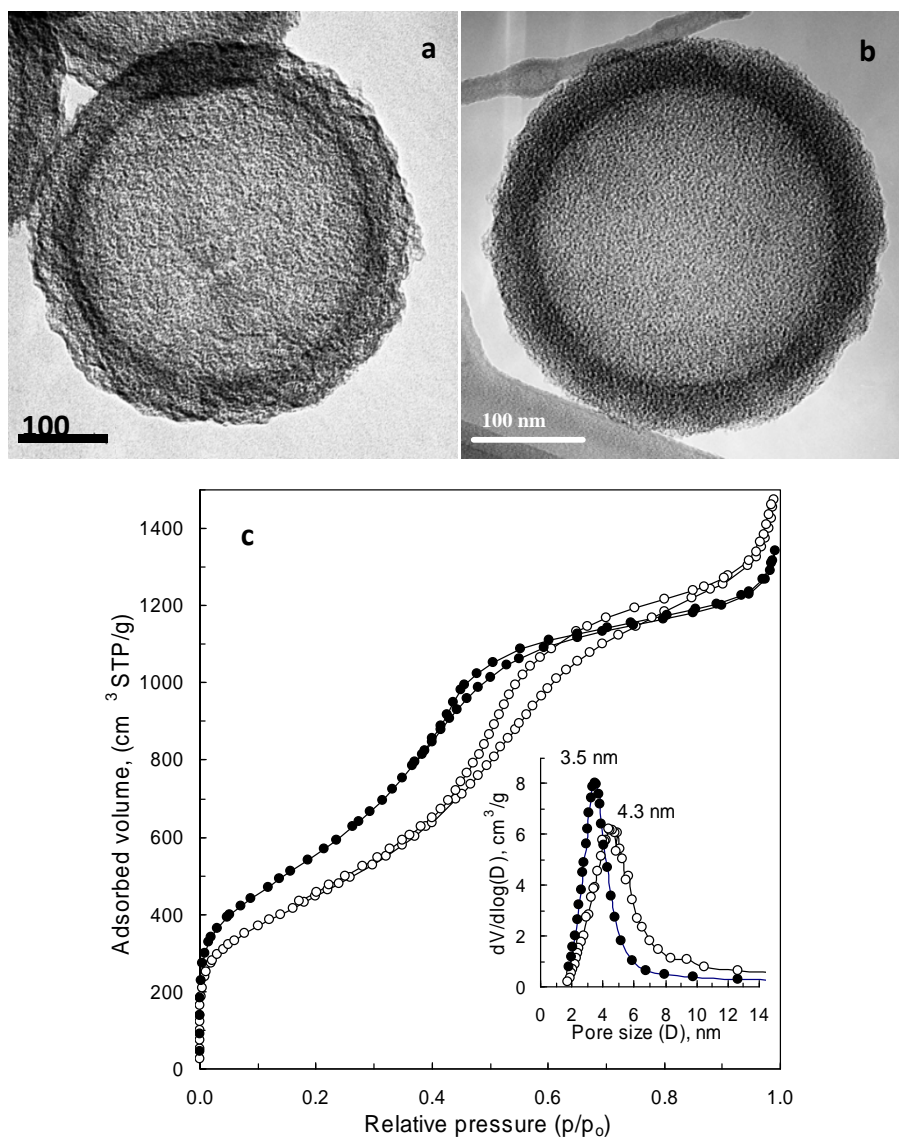


Figure S2. Comparison of the structural and textural properties of carbon capsules prepared according to the procedure disclosed in this work (HC-C18) and by means of the conventional methodology (HC-FA). (a) TEM image of HC-C18, (b) TEM image of HC-FA and (c) comparison of the nitrogen sorption isotherms and pore size distribution (inset) for HC-C₁₈ (open symbols) and HC-FA (black symbols).

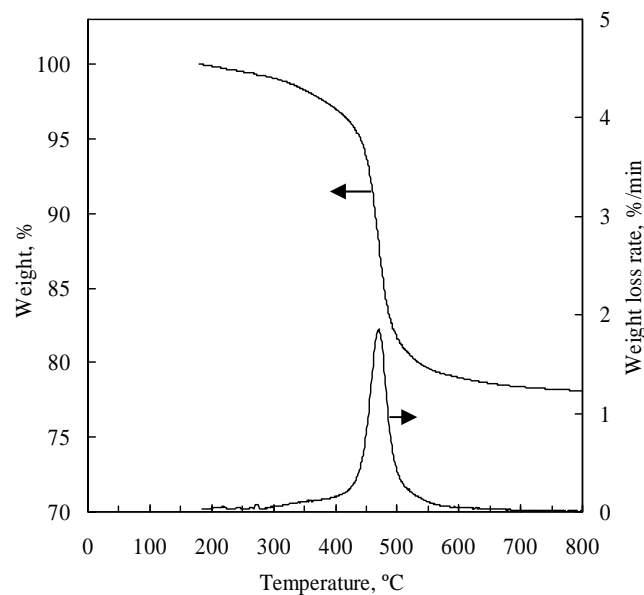


Figure S3. Modification of the weight and weight loss rate during thermal treatment under nitrogen atmosphere (Heating rate: 5 °C/min) for the hybrid organosilica sample (S-C₁₈). The amount of organic moiety decomposed is 22 wt % (in N₂). No weight loss was detected when the atmosphere was changed from N₂ to air at 800°C, which proves that the organic moiety was totally decomposed under N₂. Maximum weight loss rate occurred at 472 °C.

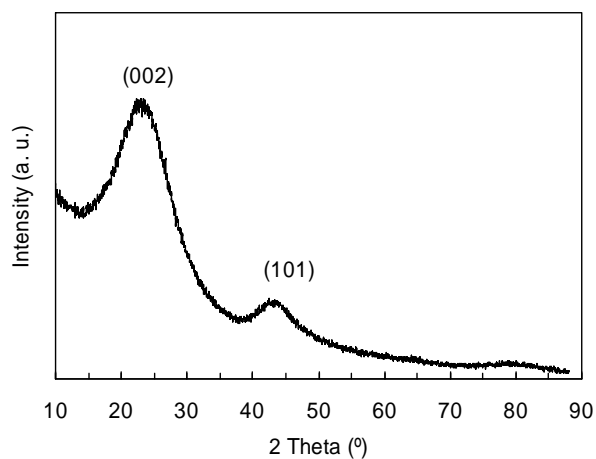


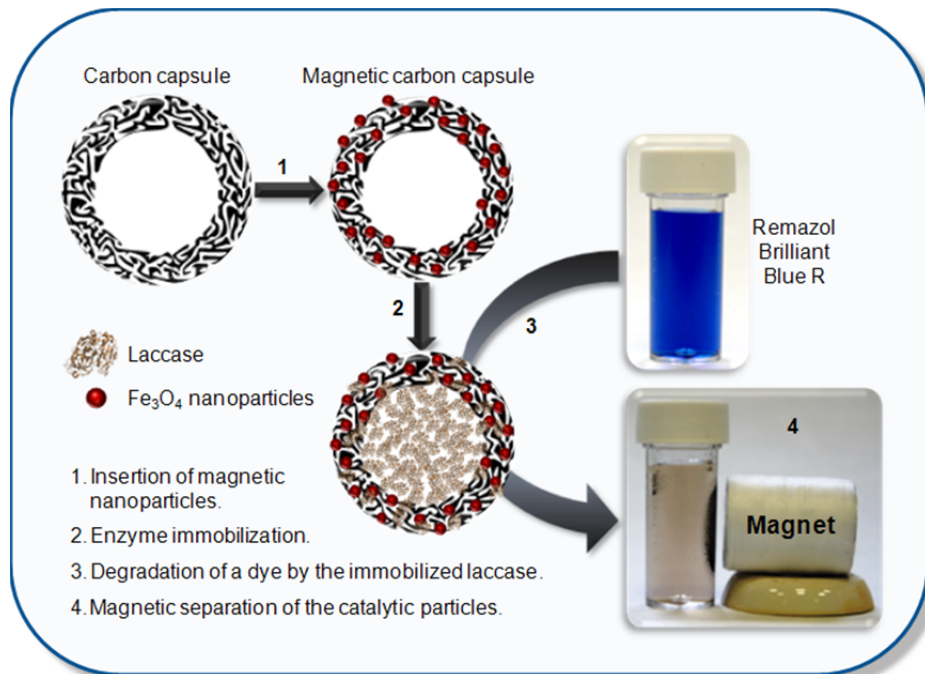
Figure S4. XRD pattern of the carbon capsules obtained by carbonization up to 800 °C.

6.3. Artículo VII

Magnetically Separable Carbon Capsules Loaded with Laccase and their Application to Dye Degradation

Patricia Valle-Vigón and Antonio B. Fuertes*

RSC Advances, 2011,1, 1756–1762.



RSC Advances

Cite this: *RSC Advances*, 2011, 1, 1756–1762

www.rsc.org/advances

PAPER

Magnetically Separable Carbon Capsules Loaded with Laccase and their Application to Dye Degradation

Patricia Valle-Vigón and Antonio B. Fuertes*

Received 22 June 2011. Accepted 2 September 2011.

DOI: 10.1039/c1ra00333j

ABSTRACT

A synthetic method to generate uniform sub-micrometric magnetic mesoporous carbon capsules (diameter $\sim 440 \pm 20$ nm) made up of ferrite nanoparticles (size ~ 18 nm) inserted inside the mesoporous shell (~ 50 nm of thickness) is presented. The fabrication procedure consists of two steps: a) the synthesis of carbon capsules by using the porogen agent employed to create silica microspheres as carbon source, and b) the incorporation of magnetic iron oxide nanoparticles inside the mesoporous shell. Although a large quantity of iron oxide nanoparticles is incorporated (~ 30 wt %), the magnetic nanocomposite still retains a large and accessible porosity made up of mesopores in the 2–8 nm range. This magnetic composite was used to immobilize a valuable bulky industrial enzyme (laccase). The large amount of immobilized biomolecules, (~ 1000 mg·g⁻¹ of support) suggests that a considerable fraction of this substance is accommodated in the hollow core of the capsules. The catalytic activity of the immobilized laccase was demonstrated by the degradation of two anthraquinone dyes (*i.e.* Acid Green 25 and Remazol Brilliant Blue R). It was found that the immobilized enzyme retains its activity (> 90 %) even after multiple cycles and also after long storage times. The incorporation of ferrite nanoparticles greatly facilitates the manipulation of the immobilized biocatalyst, since it can be easily and quickly recovered from liquid media by the simple application of an external magnetic field.

Instituto Nacional del Carbón (CSIC), P.O. Box 73, 33080-Oviedo Spain

*Corresponding author. E-mail address: abefu@incar.csic.es (A.B. Fuertes).

1. Introduction

Submicrometric hollow particles (capsules) have recently attracted widespread attention due to the fact that they combine a small and uniform size with the unique feature of providing a protected macroporous core suitable for encapsulating a large variety of sub-

stances^{1,2}. Specifically, porous inorganic capsules are of great interest because they combine a high permeability owing to their porous shell with a good chemical inertness and mechanical stability. The incorporation of a variety of functionalities (*i.e.* magnetic, catalytic, electrochemical, etc.) to these hollow particles enhances their level of useful-

ness.^{3,4} In particular, mesoporous carbon capsules are important because they combine the above properties with a good electronic conductivity.⁵⁻⁸ These hollow carbon particles have also shown themselves to be highly efficient as catalytic supports.⁹⁻¹¹ In this respect, we recently reported the fabrication of core@shell materials consisting of iron oxide nanoparticles confined within the macroporous core of carbon capsules, surrounded by a mesoporous shell.¹² This composite exhibited a high catalytic performance in the heterogeneous Fenton process.¹³

Mesoporous materials with silica, carbon or polymeric frameworks have been extensively employed as carriers for the manipulation of bulky biomolecules (e.g. separation, adsorption, immobilization or drug-delivery).¹⁴⁻¹⁶ In particular, mesoporous hollow microparticles constitute an ideal container for storing large amounts of biomolecules due to their unique structural properties, *i.e.* a large macroporous core and a mesoporous shell.^{17,18} In order for these hollow particles to fulfil their role as substrates for immobilizing biomolecules, it is important that they be easily separated from the reaction medium. This can be accomplished by the incorporation of magnetic functionalities. Several examples of the use of magnetic porous hollow silica particles for this purpose can be found in the literature.¹⁹⁻²¹ A few reports also refer to the role of magnetic mesoporous carbon capsules as carriers

for the adsorption of biomolecules.^{12;22;23} In particular, we have demonstrated the capacity of these magnetic carbon capsules to act as carriers for the immobilization of lysozyme.^{12;22} In all of these reports, the procedure used for the synthesis of the carbon capsules is complex as it requires several steps and the involvement of foreign substances. Indeed, it entails infiltrating mesoporous silica nanospheres with a monomer (*i.e.* furfuryl alcohol), which is subsequently polymerized with aid of a catalyst that has been previously deposited within the silica pores. As an alternative to this multistep conventional procedure, we recently proposed a simpler synthetic route to obtain mesoporous carbon capsules, which employs the organic moiety from the porogen agent used to synthesize silica nanospheres as unique carbon source.²⁴ This procedure greatly simplifies the fabrication of mesoporous carbon capsules. In the present work, we explore the possibility of using the carbon capsules fabricated by this method as carriers for the manipulation of biomolecules. To facilitate the separation of these particles from the reaction medium, magnetic nanoparticles (*i.e.* iron oxide spinel) were inserted into the mesoporous shell of the carbon capsules. This magnetic composite was proved in relation to the immobilization of an enzyme (laccase). The following features were investigated: a) the structural characteristics of the magnetic carbon capsules, b) the ability of the composites to immobilize laccase and c)

the catalytic activity of this biocatalytic system. Laccase was selected for the immobilization because of its potential technological applications. Indeed, this enzyme is able to catalyze the oxidation of various phenolic and aromatic substrates, and simultaneously reduce molecular oxygen to water.²⁵ This property is of great importance for food, analytical and biosensor technologies, waste detoxification and textile dye transformation.²⁶ In this study, we demonstrate the usefulness of this biocatalyst (laccase immobilized on magnetic carbon capsules) by applying it to degrade two textile dyes, *i.e.* Acid Green 25 and Remazol Brilliant Blue. Moreover, the catalytic stability and the re-utilization of this biocatalytic system are also examined.

2. Experimental section

2.1. Preparation of materials

The synthesis of carbon capsules with macroporous hollow cores and mesoporous shells was performed according to a procedure recently reported by us.²⁴ Briefly, 1 g of uncalcined sub-micrometer-size solid core/mesoporous shell silica particles, prepared as reported by Büchel et al.²⁷, was treated with H₂O₂ (30 wt % in water) at room temperature for 15 h. The oxidised product was collected by centrifugation and redispersed in a mixture of 10 g of H₂O and 18 mmol of H₂SO₄. This mixture was heat treated in air at 100°C for 5 hours and at 160°C for 15 h. The dark solid

obtained was heated under N₂ up to 800 °C (3 °C·min⁻¹) for 1 hour. Finally, the carbonized sample was treated with hydrofluoric acid (40 %) in order to dissolve the silica framework. The carbonaceous residue was collected by filtration, washed with distilled water and dried at 120 °C. These carbon capsules were designated as HC.

The incorporation of magnetic iron oxide nanoparticles to the carbon capsules was carried out according to the following methodology: a HC sample was impregnated with a solution of Fe (III) nitrate (Aldrich) dissolved in ethanol (0.2 g iron nitrate/g ethanol) until incipient wetness and dried at 50 °C in a vacuum oven. This process was repeated several times until ~30 wt % of inorganic phase (Fe₃O₄) was attained in the composite. After that, the impregnated sample was exposed to propionic acid vapours at 80 °C in a closed vessel for 15 h, the propionic acid acting as a soft reducing agent in accordance with the mechanism proposed by Bourlinos et al.²⁸ Finally, the impregnated sample was thermally treated under N₂ at 260 °C for 2 h. The resulting composite was denoted as MHC.

2.2. Materials characterization

Scanning electron microscopy (SEM) images, obtained with a Quanta FEG650 (FEI) instrument, and transmission electron micrographs (TEM), taken on a JEOL (JEM-2000 FXII), were the techniques used to examine the morphology of the

samples. Nitrogen adsorption and desorption isotherms were performed at $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ in a Micromeritics ASAP 2020 volumetric adsorption system. The BET surface area was calculated from the analysis of the sorption isotherm in the relative pressure range of 0.04-0.20. The total pore volume was calculated from the amount of nitrogen adsorbed at a relative pressure of 0.99. The pore size distribution (PSD) was calculated by means of the Kruk-Jaroniec-Sayari method.²⁹ The primary mesopore volume (V_m) and external surface area (S_{ext}) were estimated using the α_s -plot method. The reference adsorption data used for the α_s analysis of the carbon samples correspond to a non-graphitized carbon black sample.³⁰ X-ray diffraction (XRD) patterns were obtained on a Siemens D5000 instrument operating at 40 kV and 20 mA and using CuK α radiation ($\lambda=0.15406\text{ nm}$) source. Diffuse reflectance Fourier-Transform Infrared (FT-IR) spectra were recorded on a Nicolet Magna-IR 560 spectrometer fitted with a diffuse reflection attachment. The thermogravimetric analysis was performed in a CI Electronics system.

2.3. Enzyme immobilization

A MHC magnetic composite was employed to immobilize laccase from *Trametes versicolor*. The organic reagent (OR) containing the pure enzyme was purchased from Sigma-Aldrich. According to the information of the supplier, the pure enzyme content (Laccase, Lc) in

the organic reagent (OR) was 10 wt %. This value was used to calculate the amount of enzyme immobilized. To immobilize the enzyme on the MHC particles, around 10 mg of magnetic nanocomposite was dispersed at room temperature in 10 mL of laccase solution (initial concentration $0.1 - 2.5\text{ mg OR}\cdot\text{mL}^{-1}$) prepared with 0.025 M sodium acetate buffer (pH 4.2). The adsorption experiments were carried out in closed vessels to avoid any evaporation, with continuous orbital stirring for 45 h. Subsequently, the MHC particles loaded with laccase were separated by centrifugation and the solid was washed several times with a buffer solution until no protein was detected in the supernatant. The laccase-magnetic composite (Lc-MHC) was then stored in a fresh acetate buffer solution at $4\text{ }^{\circ}\text{C}$ before use. To evaluate the amount of immobilized enzyme, the concentration of protein in the solution was periodically monitored by means of spectrophotometric measurements using Coomassie Brilliant Blue purchased from Aldrich.³¹ A calibration curve was constructed employing several OR solutions with concentrations in the $0.1-2.5\text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ range. The adsorbed amount of OR/Lc was deduced from the difference between the amount of OR/Lc introduced into the reaction mixture and the amount of OR/Lc found in the supernatant and washing solutions. Moreover, the OR/Lc loaded on the inorganic phase (MHC) was also determined by using TGA to calculate the weight loss result-

ing from heating the hybrid composite under nitrogen up to 500 °C.

2.4. Dye degradation experiments

For the dye degradation experiments, two anthraquinone-type synthetic dyes purchased from Aldrich were selected: a) Acid Green 25 (AG 25) and b) Remazol Brilliant Blue (RBBR) (see Figure S-1 in Supporting Information for the chemical characteristics). These experiments were conducted on magnetic nanocomposites with and without immobilized enzyme. In a typical assay, around 10 mg of support was dispersed in 10 mL of dye solution (initial concentration 0.1 - 2 mg·mL⁻¹ for AG 25, and 0.1 - 0.3 mg·mL⁻¹ for RBBR) in a sodium acetate buffer 0.025 M (pH 4.2) with orbital stirring. The mixture was incubated for a maximum of 25 h in the case of AG25 and 50 h in the case of RBBR. The catalytic activity of the immobilized laccase was evaluated from the percentage of degraded dye, which was periodically monitored. The concentration of the dye in the solution was measured with an UV-vis spectrophotometer (Shimadzu UV-2401PC) at the wavelengths of maximum absorbance 608 nm and 592 nm for AG 25 and RBBR respectively. In order to evaluate the extent of degradation, spectra in the 200 - 700 nm range were collected at different reaction times. To determine whether the Lc-MHC biocatalyst could be reused, recycling experiments were performed with both dyes. At the end of each cycle, the catalyst

was washed three times with a buffer solution (3 x 10 mL).

3. Results and discussion

3.1. Structural properties of carbon capsules and magnetic nanocomposites

The structural characteristics of the carbon capsules and the magnetic composites were investigated by SEM, TEM, X-ray diffraction and gas adsorption analysis. The SEM and TEM images for both the carbon capsules and magnetic nanocomposites are shown in Figure 1.

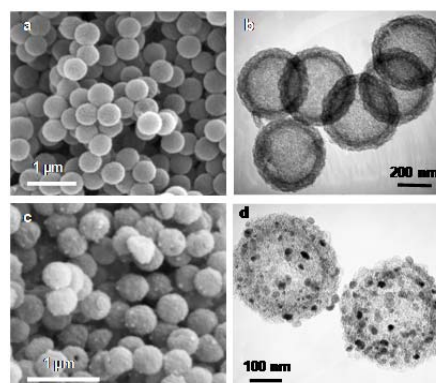


Figure 1. SEM images (a, c) and TEM images (b, d) of mesoporous carbon capsules, HC (a and b) and magnetic carbon capsules, MHC (c and d).

The SEM images in Figures 1a and 1c reveal that both materials have an identical external appearance and are composed of submicrometric particles with a spherical morphology and a very uniform diameter of around 440±20 nm. It can also be seen that the morphology of the composites is preserved after the

incorporation of inorganic nanoparticles (Figure 1c). The TEM image in Figure 1b shows the internal structure of a carbon capsule, which is formed by a porous layer of thickness ~ 50 nm and a central macroporous core ~ 350 nm in diameter. The SEM microphotograph presented in Figure 1c reveals the presence of inorganic nanoparticles (white spots) deposited on the outer surface of the carbon capsules. These are clearly visible in the TEM image in Figure 1d. This image reveals that the inorganic nanoparticles are exclusively deposited on the porous shell and that they only occupy a small fraction of the porosity, the rest of the pores remaining empty. Proof of the formation of the ferrite iron oxide nanoparticles was obtained by X-ray diffraction. Thus, the XRD pattern in Figure 2a reveals that these particles consist of iron oxide spinel nanomagnets (magnetite@magnetite) and that they have a size of around 18 nm, which was deduced by applying the Scherrer equation to the (311) diffraction peak. In general, the crystallite sizes of the magnetic nanoparticles obtained by XRD are slightly smaller than the diameters deduced by TEM inspection, which suggests that ferrite nanoparticles are formed by the aggregation of two or three crystallites. The room-temperature magnetization curve for the MHC particles was recorded (see Figure 2b). As can be seen from the figure, this sample displays irreversible magnetic behaviour (coercivity field of 65 Oe as deduced from Figure 2b/inset) with a saturation magnetiza-

tion value of $12.8 \text{ emu}\cdot\text{g}^{-1}$. The magnetic properties of these nanocomposites are exemplified in Figure 2c, which shows that the MHC particles are easily separated from the liquid media by applying of an external magnetic field. This magnetic separation occurs in a relative short time (< 2 min).

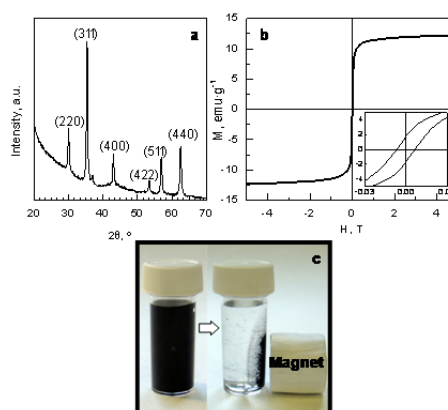


Figure 2. (a) XRD pattern of the MHC sample. (b) Field-dependent magnetization of MHC particles at room temperature (inset: low-field magnetization). (c) Example of magnetic separation of the MHC capsules.

The textural characteristics of the porous carbon capsules and the corresponding magnetic composites were examined by means of nitrogen physisorption (Figure 3). The textural data are summarized in Table 1. The carbon capsules employed to prepare these composites exhibit a well developed porosity as is deduced from the nitrogen sorption isotherm in Figure 3a. A capillary condensation step is observed at $p/p_0 \sim 0.5 - 0.6$ which evidences the presence of mesopores. These mesopores have a size in the

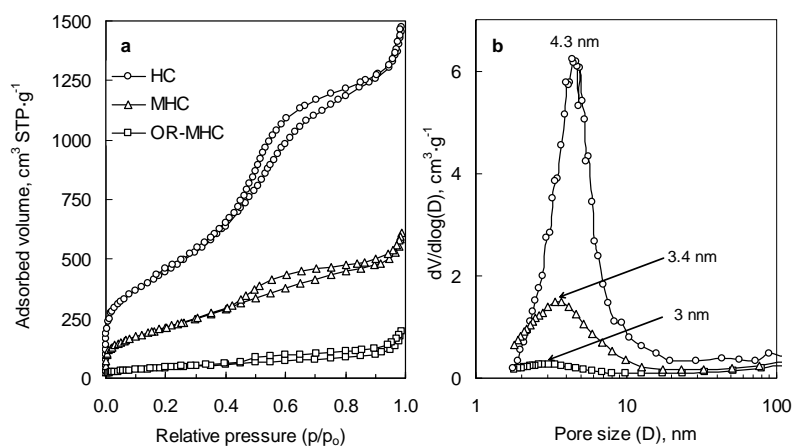


Figure 3. (a) Nitrogen adsorption isotherms and (b) pore size distributions of the carbon capsules (HC), the magnetic nanocomposite (MHC) and the composite loaded with biomolecules (OR-MHC).

2 - 12 nm range (maximum at 4.3 nm) as can be deduced from the pore size distribution shown in Figure 3b. The carbon capsules have a large BET surface area of 1620 m²·g⁻¹ and a high pore volume of 2.3 cm³·g⁻¹, 1.73 cm³·g⁻¹ corresponding to the shell-confined pores, which is calculated by applying the α_s -plot analysis to the adsorption branch. When

magnetic nanoparticles are incorporated within the porous shell of the carbon capsules, the resulting magnetic composite, with ~ 30 wt % of iron oxide ferrite nanoparticles, experiences a reduction in textural properties due to the incorporation of the inorganic phase and also to the filling or blockage of a number of pores (see Figure 3a and Table 1).

Table 1. Textural properties of the hollow carbon (HC) particles, the iron oxide ferrite/carbon capsule composite (MHC) and the composite after adsorption of the organic reagent (OR-MHC).

Sample	S_{BET} (m ² ·g ⁻¹)	V_p (cm ³ ·g ⁻¹) ^a	Pore size (nm) ^b	FWHM (nm) ^c	α_s -plot results	
					V_m (cm ³ ·g ⁻¹) ^d	S_{ext} (m ² ·g ⁻¹) ^e
HC	1620	2.3	4.3	2.8	1.73	168
MHC	780	0.94	3.4	4.7	0.78	92
OR-MHC	160	0.3	3.0	4.8	0.18	63

^a Pore volume determined at p/p₀=0.99.

^b Maximum of the pore size distribution.

^c Full Width at Half Maximum of the pore size distribution.

^d Pore volume of structural mesopores.

^e External surface area.

The pore size distribution in Figure 3b also shows that the insertion of iron oxide nanoparticles leads to a reduction in the number of larger mesopores, which suggests that these pores are preferentially occupied. However a large number of mesopores in the MHC sample still remain unfilled, as can be inferred from the textural properties of this material (see Table 1, Figure 3b and Figure 1d). By comparing the pore volumes of the HC and MHC samples, it is deduced that the inorganic nanoparticles occupy $\sim 35\%$ of the pore volume of the mesoporous shell. Hence, a significant fraction of the porosity of the magnetic composite (MHC) remains unobstructed and available for adsorbing or transporting substances towards and from the inner macroporous core of the capsule.

3.2. Immobilization of laccase over magnetically separable carbon capsules

To demonstrate the potential of the magnetic hollow carbon particles to manipulate bulky biomolecules, the immobilization and the catalytic activity of the enzyme Laccase was investigated. This enzyme is a cuproprotein (molecular dimensions of $6.5 \times 5.5 \times 4.5 \text{ nm}^3$ and a molecular weight of 68 kDa³²) capable of catalyzing the oxidation of various aromatic compounds.²⁵ In our experiments, we used a variety of yellow laccase formed by binding the aromatic products of lignin degradation with blue laccase. These aromatic substances can

act as exogenous mediators by increasing the capacity of laccase to oxidize non-phenolic compounds.^{33;34} Taking into account the fact that the active enzyme in the organic reagent (OR) is 10 wt %, two values were derived from adsorption experiments: i) the amount of adsorbed organic reagent (OR) and ii) the amount of immobilized laccase (Lc). The immobilization experiments were carried out over a wide range of concentrations of OR adsorbate (between 0.1 and 2.5 mg·mL⁻¹), in an acetate buffer solution with a pH of 4.2, which is the isoelectric point of the enzyme.³⁵ At this point (pH \sim pI), the maximum of enzyme loading is attained.^{36;37} As a consequence of the adsorption of biomolecules on the magnetic composite, the hybrid organic-inorganic material (OR-MHC) showed a notable reduction in its textural properties in relation to the MHC sample (see Table 1 and Figure 3). This result indicates that a large number of pores have been filled by the biomolecules. By comparing the mesopore volumes measured for MHC ($0.78 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$) and for OR-MHC ($0.18 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$) and the amount of OR adsorbed, it can be deduced that $> 50\%$ of the organic reagent has entered the macroporous core of the carbon capsules. This finding clearly shows that the hollow core acts as a nano-container which considerably enhances the capacity of immobilization beyond what one would expect from the relative small volume of the mesopore shell. TGA was also employed to determine the amount

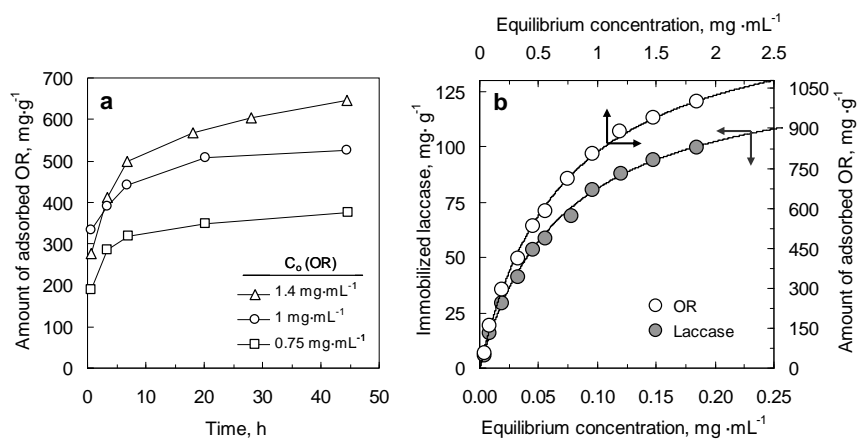


Figure 4. (a) Variation of the amount of OR adsorbed with time at different initial concentrations of adsorbate. (b) Adsorption isotherms for the OR adsorbate and pure laccase over MHC (20 °C, pH = 4.2). Solid lines in Figure 4b represent the best fit of experimental data to the Langmuir model.

of adsorbed OR and the obtained results (see Figure S-2 in Supporting Information) confirm those achieved by means of the UV-vis technique.

The kinetics of the adsorption of OR on the MHC sample is illustrated in Figure 4a. It can be seen that the immobilization process is relatively fast, and that the equilibrium of adsorption is achieved in ~20 h in all cases. Figure 4b shows the equilibrium adsorption isotherms for the OR/Lc-MHC system at 20 °C and pH 4.2. It can be seen that the maximum amount of OR adsorbed on the magnetic carbon capsules is ~1000 mg·g⁻¹ of support. Taking into account the percentage of pure laccase in the organic reagent (OR), the adsorption isotherm for this enzyme is also represented Figure 4b. The adsorption equilibrium data were adjusted by

means of the Langmuir model. The solid lines in Figure 4b correspond to the best fit of the Langmuir equation. This adjustment allows us to estimate the maximum amount of laccase that can be adsorbed (monolayer adsorption capacity) is 140 mg Lc·g⁻¹. In comparison to other mesoporous magnetic supports reported in the literature, the magnetic carbon capsules presented here provide a higher laccase immobilization uptake (see Table S-1 in Supporting Information). This large immobilization capacity can be attributed to the macroporous core that acts as a nano-container allowing a higher amount of enzyme to be stored in comparison to other more conventional mesoporous supports.

To examine the structure of the immobilized laccase, FT-IR analysis was conducted on the pure laccase and Lc-

MHC system (Figure 5). Table S-2 (Supporting Information) shows the IR frequencies associated to the functional groups of proteins.³⁸

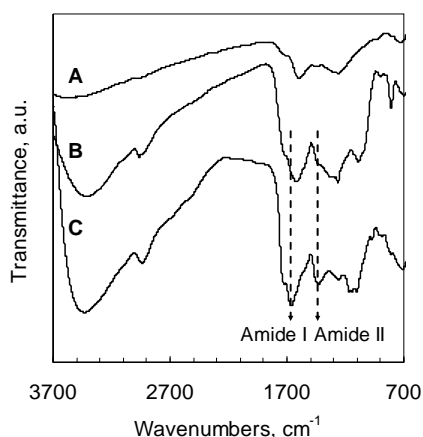


Figure 5. FT-IR spectra of (A) Magnetic composite (MHC), (B) Laccase immobilized over magnetic carbon capsules (Lc-MHC), and (C) Free Laccase.

Specifically, the amide I and II infrared bands provide detailed information about the secondary structure of the proteins. Thus, the amide I band ($\sim 1650\text{ cm}^{-1}$) is ascribed to the C=O stretching vibration of the peptide linkages, whereas the amide II band ($\sim 1500\text{ cm}^{-1}$) is attributed to the bending and stretching mode of the N-H and C-N vibrations, respectively.³⁹ The free laccase exhibits the characteristic IR bands of proteins. In the case of the adsorbed laccase (Lc-MHC sample), it can be observed the amide I band and the amide II band appear at around 1650 cm^{-1} and 1450 cm^{-1} respectively. The rest of the protein bands at 3450, 2955, 1290 and

815 cm^{-1} also appear in the IR spectrum of the Lc-MHC sample. These results show that the secondary structure of the laccase remains unchanged, indicating that the intrinsic properties of the adsorbed enzyme (e.g. catalytic activity) are preserved.

3.3. Degradation of dyes by immobilized laccase and reusability

In order to assess the usefulness of the Lc-MHC sample as a biocatalyst, the catalytic potential of this system must be confirmed. Accordingly, we analyzed the enzymatic activity of the Lc-MHC sample in relation to the degradation of textile dyes, which are usually toxic and recalcitrant due to their fused aromatic structure. In this context, we selected two anthraquinone-type dyes (Acid Green 25 (AG 25) and Remazol Brilliant Blue (RBBR)). The results obtained for the biocatalytic degradation of these dyes by the Lc-MHC system are shown in Figures 6 and 7. Figure 6 illustrates the kinetics of the degradation process. It can be observed that for both dyes, the Lc-MHC sample exhibits high rates of degradation, with $\sim 80\%$ of the dyes being decomposed in ~ 1 hour. In order to independently assess the ability of immobilized laccase to degrade dyes, we used the DC parameter (Degradation Capacity). This is defined as the amount of dye that is degraded per mass unit of enzyme after 30 min. In the case of the immobilized laccase (Lc-MHC), the DC values calculated for each dye are:

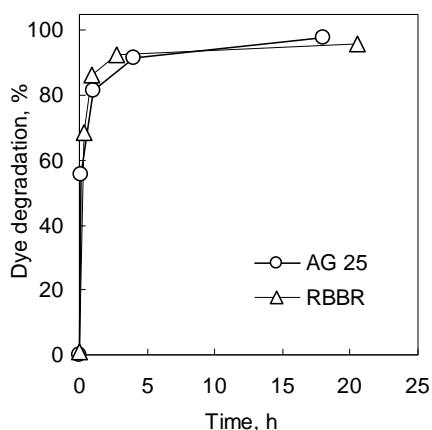


Figure 6. Dye degradation profiles over the Lc-MHC biocatalyst as a function of time.

$7.3 \mu\text{mol AG25}\cdot\text{mg}^{-1}\text{Lc}$ and $9 \mu\text{mol RBBR}\cdot\text{mg}^{-1}\text{Lc}$. Obviously, these values are lower than those measured for the free enzyme (*i.e.* $16 \mu\text{mol AG25}\cdot\text{mg}^{-1}\text{Lc}$ and $12.8 \mu\text{mol RBBR}\cdot\text{mg}^{-1}\text{Lc}$). However, it must be pointed out that, unlike immobilized laccase, the free enzyme is difficult to recover for reutilization purposes. As an example, the degradation of the AG25 dye is illustrated in Figure S-3 (Supporting Information). It is worth mentioning that the degradation of the dyes by the Lc-MHC biocatalyst does not require any external mediator which is remarkably advantageous. For practical purposes however, it is important that the biocatalyst system (Lc-MHC) possess not only a high catalytic activity, but also that this activity be preserved even after multiple cycles. In order to determine whether this is the case, we examined the degradation

capacity of the immobilized laccase over at least 6 cycles for both dyes (Figures 7a and 7b). In both cases, after six consecutive cycles, only a small reduction in degradation activity was observed (*i.e.* $\sim 3\%$ for AG25 and $\sim 7\%$ for RBBR). In the case of the AG25 dye after eight cycles a loss of only $\sim 5\%$ of activity was detected.

Moreover, the activity of the immobilized laccase remained stable after long storage times and after two months the loss of activity was $< 10\%$ (see Figure S-3 in Supporting Information). These results indicate that the laccase immobilized on magnetic supports exhibits excellent reusability and that the activity of the immobilized enzyme is preserved even after long storage times. Figures 7a and 7b show the percentages of dye removed *via* adsorption by the MHC support over several cycles. It can be seen that the adsorption process is considerably less effective than the biocatalytic degradation by means of Lc-MHC. What is more, the adsorption capacity of the magnetic support disappears after 3 or 4 cycles. These results demonstrate that Lc-MHC is much more effective in eliminating dyes than the MHC sample. Another advantage of the Lc-MHC biocatalyst is that it can be magnetically separated. Thus, Figure 7 illustrates a typical dye degradation experiment by means of the Lc-MHC system and its separation. It can be seen that once the dye degradation has taken place, the catalytic particles are easily and quickly (< 2 min)

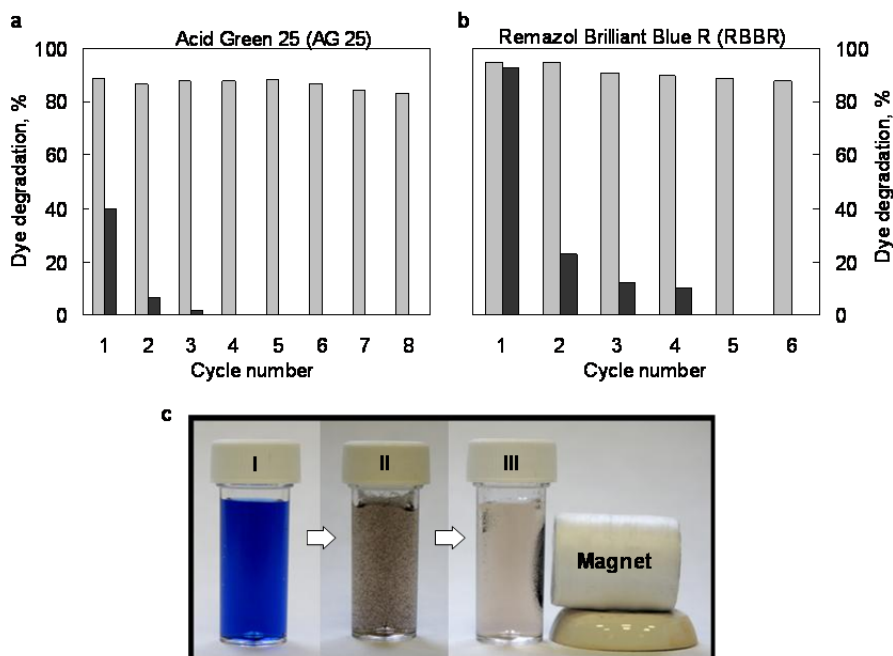


Figure 7. Reusability of laccase immobilized over magnetic carbon capsules in relation to the degradation of: a) AG 25 and b) RBBR (Reaction time: 2 h). Grey columns correspond to catalytic degradation by means of Lc-MHC, and the black ones to the adsorption of dye on the MHC magnetic composite. c) Image of the sequence of a RBBR degradation reaction: (I) RBBR solution, (II) after addition of Lc-MHC particles and (III) magnetic separation of Lc-MHC particles.

recovered from the reaction medium by applying an external magnet.

4. Conclusions

In summary, we have illustrated a simple synthetic procedure for fabricating magnetic carbon capsules (diameter ~ 440 nm) made up of a macroporous core surrounded by a mesoporous shell (thickness ~ 50 nm), containing iron oxide spinel nanoparticles inside the pores. In spite of the presence of the inorganic phase, a large fraction of the porosity of the composite remains unfilled.

The unique structure of the magnetic hollow carbon particles allows the immobilization of a large amount of laccase ($100 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ of support), which is introduced into the mesopores of the shell and the macroporous core. The magnetic nanocomposite loaded with laccase was successfully applied to degrade two dyes: Acid Green 25 and Remazol Brilliant Blue R. The Lc-MHC biocatalyst exhibited a good performance in the degradation of both dyes (80 % of the dyes were degraded in ~ 1 h). Moreover, it was found that the catalytic activity of

the Lc-MHC system was preserved even after several reaction cycles (~95 % of the initial activity was retained after eight cycles in the case of the RB25 dye) and that it also retained the most of its activity after long storage times (activity loss: < 10 % after two months). Finally, it is worth noting that this magnetic biocatalyst can be easily and quickly recovered from a liquid medium by means of an external magnetic field, which favours its application.

Acknowledgements

The financial support for this research provided by the MEC (MAT2008-00407) is gratefully acknowledged. P. V.-V. acknowledges the assistance of the Spanish MCyT for the award of a JAE-Predoc grant.

References

1. Y. Ma and L. Qi, *Journal of Colloid and Interface Science*, 2009, 335, 1.
2. X. W. Lou, L. A. Archer, and Z. Yang, *Advanced Materials*, 2008, 20, 3987.
3. J. Liu, F. Liu, K. Gao, J. Wu, and D. Xue, *Journal of Materials Chemistry*, 2009, 19, 6073.
4. F. Caruso, *Advanced Materials*, 2001, 13, 11.
5. M. Kim, S. B. Yoon, K. Sohn, J. Y. Kim, C. H. Shin, T. Hyeon, and J. S. Yu, *Microporous and Mesoporous Materials*, 2003, 63, 1.
6. S. B. Yoon, K. Sohn, J. Y. Kim, C. H. Shin, J. S. Yu, and T. Hyeon, *Advanced Materials*, 2002, 14, 19.
7. S. Ikeda, K. Tachi, Y. H. Ng, Y. Ikoma, T. Sakata, H. Mori, T. Harada, and M. Matsumura, *Chemistry of Materials*, 2007, 19, 4335.
8. J. Jang, X. L. Li, and J. H. Oh, *Chemical Communications*, 2004794.
9. G. S. Chai, S. B. Yoon, J. H. Kim, and J. S. Yu, *Chemical Communications*, 20042766.
10. M. Kim, K. Sohn, H. B. Na, and T. Hyeon, *Nano Letters*, 2002, 2, 1383.
11. S. Ikeda, S. Ishino, T. Harada, N. Okamoto, T. Sakata, H. Mori, S. Kuwabata, T. Torimoto, and M. Matsumura, *Angewandte Chemie-International Edition*, 2006, 45, 7063.
12. A. B. Fuertes, M. Sevilla, T. Valdes-Solis, and P. Tartaj, *Chemistry of Materials*, 2007, 19, 5418.
13. T. Valdes-Solis, P. Valle-Vigón, M. Sevilla, and A. B. Fuertes, *Journal of Catalysis*, 2007, 251, 239.
14. M. Hartmann and D. Jung, *Journal of Materials Chemistry*, 2010, 20, 844.
15. M. Manzano and M. Vallet-Regí, *Journal of Materials Chemistry*, 2010, 20, 5593.
16. H. H. P. Yiu and P. A. Wright, *Journal of Materials Chemistry*, 2005, 15, 3690.
17. Y. Wang and F. Caruso, *Chemistry of Materials*, 2005, 17, 953.

18. Y. Zhao, L. N. Lin, Y. Lu, S. F. Chen, L. Dong, and S. H. Yu, *Advanced Materials*, 2010, 22, 5255.
19. J. Kim, J. E. Lee, J. Lee, J. H. Yu, B. C. Kim, K. An, Y. Hwang, C. H. Shin, J. G. Park, J. Kim, and T. Hyeon, *Journal of the American Chemical Society*, 2005, 128, 688.
20. W. Zhao, H. Chen, Y. Li, L. Li, M. Lang, and J. Shi, *Advanced Functional Materials*, 2008, 18, 2780.
21. Y. Zhu, E. Kockrick, T. Ikoma, N. Hanagata, and S. Kaskel, *Chemistry of Materials*, 2009, 21, 2547.
22. A. B. Fuertes, T. Valdes-Solis, M. Sevilla, and P. Tartaj, *Journal of Physical Chemistry C*, 2008, 112, 3648.
23. L. Guo, X. Cui, Y. Li, Q. He, L. Zhang, W. Bu, and J. Shi, *Chemistry - An Asian Journal*, 2009, 4, 1480.
24. P. Valle-Vigón, M. Sevilla, and A. B. Fuertes, *Chemistry of Materials*, 2010, 22, 2526.
25. V. Madhavi and S. S. Lele, *BioResources*, 2009, 4, 1694.
26. S. Witayakran and A. Ragauskas, *Advanced Synthesis & Catalysis*, 2009, 351, 1187.
27. G. Büchel, K. K. Unger, A. Matsumoto, and K. Tsutsumi, *Advanced Materials*, 1998, 10, 1036.
28. A. Bourlinos, A. Simopoulos, D. Petridis, H. Okumura, and G. Hadjipanayis, *Advanced Materials*, 2001, 13, 289.
29. M. Kruk, M. Jaroniec, and A. Sayari, *Langmuir*, 1997, 13, 6267.
30. M. Kruk, M. Jaroniec, and K. P. Gadkaree, *Journal of Colloid and Interface Science*, 1997, 192, 250.
31. M. E. Corman, N. Oezturk, N. Bereli, S. Akgol, and A. Denizli, *Journal of Molecular Catalysis B-Enzymatic*, 2010, 63, 102.
32. K. Piontek, M. Antorini, and T. Choinowski, *Journal of Biological Chemistry*, 2002, 277, 37663.
33. A. A. Leontievsky, T. Vares, P. Lankinen, J. K. Shergill, N. N. Pozdnyakova, N. M. Myasoedova, N. Kalkkinen, L. A. Golovleva, R. Cammack, C. F. Thurston, and A. Hatakka, *FEMS Microbiology Letters*, 1997, 156, 9.
34. N. N. Pozdnyakova, J. Rodakiewicz-Nowak, and O. V. Turkovskaya, *Journal of Molecular Catalysis B-Enzymatic*, 2004, 30, 19.
35. G. Bayramoglu and M. Y. Arica, *Materials Science & Engineering C-Materials for Biological Applications*, 2009, 29, 1990.
36. A. Vinu, V. Murugesan, and M. Hartmann, *Journal of Physical Chemistry B*, 2004, 108, 7323.
37. T. Valdés-Solís, A. F. Rebolledo, M. Sevilla, A. B. Fuertes, P. Valle-Vigón, O. Bomati-Miguel, and P. Tartaj, *Chemistry of Materials*, 2009, 21, 1806.
38. J. Kong and S. Yu, *Acta Biochimica et Biophysica Sinica*, 2007, 39, 549.
39. A. Barth, *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Bioenergetics*, 2007, 1767, 1073.

RSC Advances:

Electronic Supplementary Information

Magnetically Separable Carbon Capsules Loaded with Laccase and their Application to Dye Degradation

Patricia Valle-Vigón and Antonio B. Fuertes*

Received 22 June 2011. Accepted 2 September 2011.

DOI: 10.1039/c1ra00333j

Table of contents	Pages
Figure S-1. Chemical structure and properties of the selected dyes.	S2
Figure S-2. TGA of the laccase-magnetic composite system.	S2
Figure S-3. UV-vis spectrum of Acid Green 25 before and after degradation by immobilized laccase.	S3
Figure S-4. Activity of immobilized laccase after long storage times.	S3
Table S-1. Textural properties of several magnetic supports and their corresponding amounts of immobilized laccase.	S4
Table S-2. Characteristic infrared band of proteins.	S4

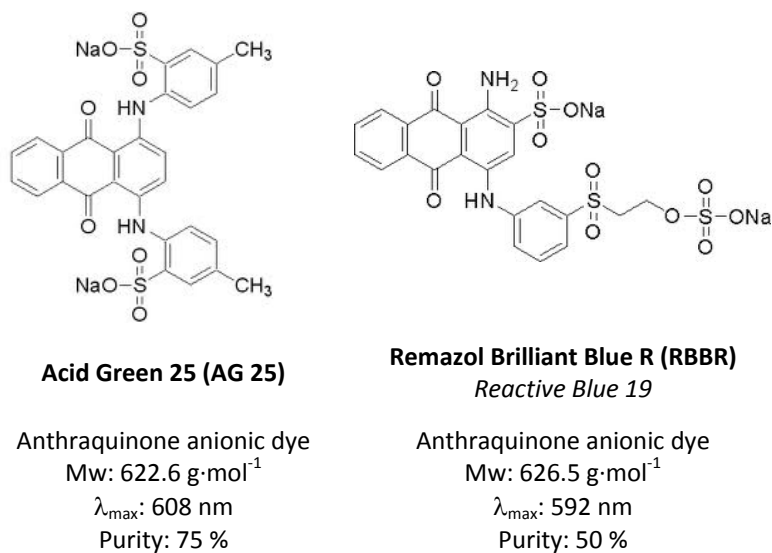


Figure S-1. Chemical structure and properties of the selected dyes.

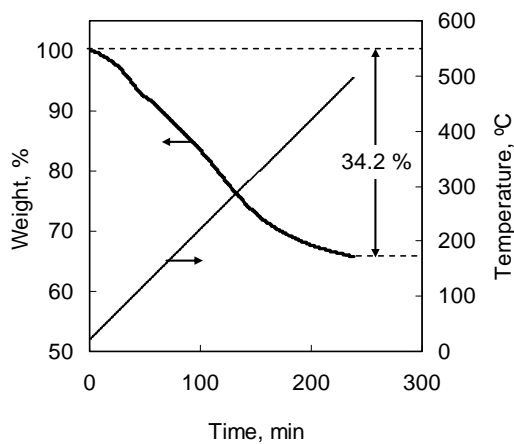


Figure S-2. Thermogravimetric measurements corresponding to a sample of OR loaded over MHC composite. Experimental conditions: 2 °C/min up to 500 °C in a nitrogen atmosphere. Amount of adsorbed OR as deduced from the loss in weight: 520 mg OR·g⁻¹ of support. Value estimated by UV-vis measurements: 540 mg OR·g⁻¹ support.

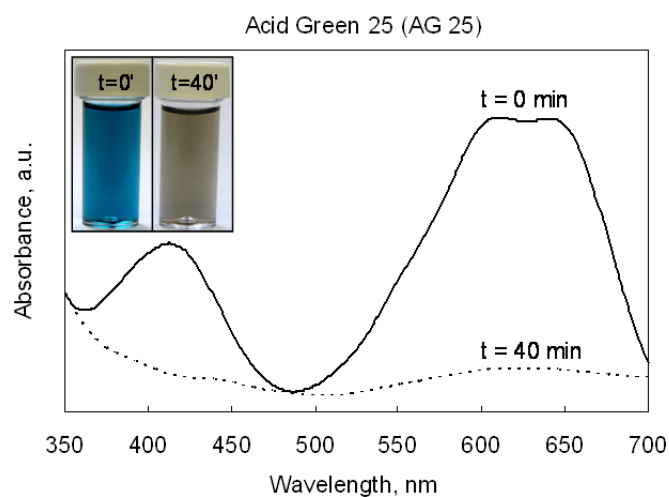


Figure S-3. UV-vis spectrum of Acid Green 25 (AG 25) solution (initial concentration of $0.65 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$) before (solid line) and after (dotted line) degradation by the laccase immobilized on magnetic carbon capsules. Inset: image of AG 25 solution before ($t=0$) and after the degradation process ($t=40 \text{ min}$).

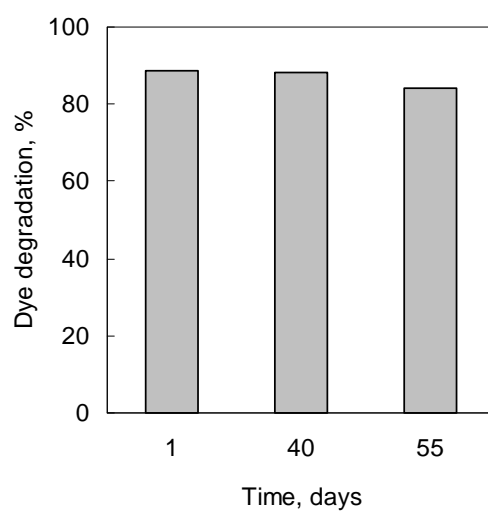


Figure S-4. Activity of immobilized laccase after long storage times. The dye employed in these experiments was AG 25.

Table S-1. Textural properties of several magnetic supports and their corresponding amounts of immobilized laccase.

Immobilization support	S_{BET} ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	Pore volume ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	Pore size (nm)	Adsorption capacity ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	Reference
Magnetic mesoporous carbon capsules	780	0.94	3.4	100	This work
Magnetic mesoporous silica spheres	421	0.63	24.7	82	Zhu et al. (2007)
Magnetic mesoporous silica nanoparticles	580	2.14	14.5	73	Wang et al. (2010)

- Zhu, Y.; Kaskel, S.; Shi, J.; Wage, T.; van Pée, K. H., Immobilization of *Trametes versicolor* Laccase on Magnetically Separable Mesoporous Silica Spheres. *Chem. Mater.* **2007**, 19 (26), 6408-6413.
- Wang, F.; Guo, C.; Yang, L.-R.; Liu, C.-Z., Magnetic mesoporous silica nanoparticles: Fabrication and their laccase immobilization performance. *Bioresour. Technol.* **2010**, 101 (23), 8931-8935.

Table S-2. Characteristic infrared bands of proteins (J. Kong and S. Yu, *Acta Biochimica et Biophysica Sinica*, 2007, **39**, 549).

Designation	Approximate frequency (cm^{-1})	Description
Amide A	3300	NH stretching
Amide B	3100	NH stretching
Amide I	1600–1690	C=O stretching
Amide II	1480–1575	CN stretching, NH bending
Amide III	1229–1301	CN stretching, NH bending
Amide IV	625–767	OCN bending
Amide V	640–800	Out-of-plane NH bending
Amide VI	537–606	Out-of-plane C=O bending

Conclusiones Generales

Conclusiones Generales

En este trabajo se han investigado diversas estrategias de síntesis de materiales mesoporosos compuestos sílice-carbono. Los materiales obtenidos se han empleado como plataforma para la fabricación de materiales porosos de carbono con propiedades avanzadas. Asimismo, se han investigado diferentes vías de funcionalización de los *composites* y materiales de carbono obtenidos, y finalmente, se ha analizado su aplicación en procesos de inmovilización de biomoléculas, eliminación de colorantes, adsorción de metales pesados y catálisis ácida heterogénea.

Conforme a todo lo expuesto, las principales conclusiones extraídas del trabajo presentado en esta Tesis son las siguientes:

1. En cuanto a la preparación de materiales mesoestructurados compuestos sílice-carbono de propiedades texturales controladas:
 - a) Se ha descrito una vía de síntesis de materiales mesoestructurados sílice-carbono empleando como fuente de carbono el propio surfactante (copolímero tribloque no iónico y alquílico catiónico) usado como agente director de la estructura de la sílice. El papel del ácido sulfúrico es esencial en este proceso, dado que promueve reacciones de deshidratación y sulfonación que favorecen los procesos de entrecruzamiento y la formación de estructuras aromáticas.
 - b) Se ha desarrollado un procedimiento de obtención de materiales mesoestructurados sílice-carbono a partir del empleo como precursor de carbono de 2,3-dihidroxinaftaleno. El éxito del proceso se basa en mantener una elevada concentración de grupos superficiales silanol, los cuales reaccionarán con las

- funcionalidades hidroxilo del precursor de carbono mediante reacciones de condensación.
- c) Las estrategias de síntesis desarrolladas han permitido obtener *composites* sílice-carbono mesoestructurados constituidos por una fina capa de carbono que recubre uniformemente la porosidad de la sílice. Estos materiales conservan las características estructurales típicas de la sílice mesoestructurada original (MCM-41, SBA-15, KIT-6 y sílice mesocelular), tales como una elevada área superficial, alto volumen de poros y mesoporos de tamaño uniforme.
2. En cuanto a la funcionalización post-síntesis de los materiales mesoestructurados compuestos sílice-carbono de propiedades texturales controladas:
 - a) La oxidación con persulfato amónico de los materiales sílice-carbono genera un gran número de funcionalidades oxigenadas, principalmente de tipo carboxílico, las cuales se encuentran asociadas a la capa de carbono que recubre de manera uniforme la porosidad de la sílice.
 - b) La sulfonación de los materiales sílice-carbono permite incorporar una elevada densidad de grupos ácidos ($-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{COOH}$ y $-\text{OH}$) en la capa de carbono.
 - c) Tanto el proceso de oxidación como de sulfonación de los materiales sílice-carbono apenas altera las propiedades estructurales de los *composites*, debido a que la sílice actúa como un soporte rígido que evita el colapso de la estructura mesoporosa.
 3. Se ha descrito una vía directa de funcionalización de los materiales mesoestructurados sílice-carbono mediante la utilización compuestos

ricos en nitrógeno (*i.e.* pirrol) o azufre (*i.e.* tiofeno) como precursores de carbono.

- a) Los *composites* funcionalizados combinan las propiedades texturales típicas de la sílice original con una capa de carbono uniformemente distribuida a lo largo de su porosidad.
- b) El empleo de pirrol como precursor de carbono da lugar a materiales con elevados contenidos de nitrógeno (~ 4 %), el cual se encuentra mayoritariamente incorporado en los anillos aromáticos en forma piridínica y de nitrógeno cuaternario.
- c) Los *composites* obtenidos por carbonización de tiofeno presentan elevados porcentajes de azufre (~ 6 %), el cual se encuentra principalmente formando puentes sulfuro uniendo capas grafénicas adyacentes.

4. En relación a la aplicación de los materiales mesoestructurados sílice-carbono:

- a) Los materiales sílice-carbono funcionalizados con grupos oxigenados presentan un comportamiento excelente como adsorbentes de especies catiónicas (*i.e.* colorantes y metales pesados), mostrando elevadas capacidades de adsorción ($400 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ de azul de metileno y $60 - 90 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ de Cu^{2+} , Pb^{2+} y Zn^{2+}) y una rápida velocidad de adsorción (*v.g.* ~ 95 % de azul de metileno adsorbido en 2 minutos).
- b) Se ha demostrado que los *composites* sulfonados son sólidos ácidos estables y eficaces en relación con la esterificación de tres compuestos orgánicos (anhídrido maleico, ácido oleico y ácido succínico) con etanol. Los valores de actividad catalítica intrínseca son superiores a los correspondientes a un sólido ácido comercial (Amberlyst-15).

5. En cuanto a la preparación de materiales mesoporosos sílice-carbono de morfología controlada:
 - a) Se ha desarrollado una metodología sencilla de fabricación de *composites* sílice@carbono de morfología singular esférica de tipo nano-sonajero compuestos por nanopartículas de sílice no porosas confinadas en el interior de una cápsula de carbono mesoporoso. El tamaño de las partículas de sílice se puede modular variando el tiempo de exposición al agente disolvente.
 - b) Se ha presentado una nueva ruta de síntesis de *composites* sílice-carbono de morfología esférica y de sus derivados de carbono (cápsulas de carbono mesoporoso), que emplea como fuente de carbono el agente porógeno usado como director de la estructura de la sílice. La conversión del agente porógeno a carbono se logra mediante el uso de ácido sulfúrico, el cual propicia reacciones de deshidratación (aromatización) y sulfonación (entrecruzamiento).
6. En cuanto a la funcionalización de los materiales mesoporosos de carbono (cápsulas) derivados de los *composites* sílice-carbono:
 - a) Se ha descrito una vía de síntesis de *composites* magnéticos basada en la inserción de nanopartículas de óxido de hierro (magnetita/maghemita de diámetro ~ 11-18 nm) en la corteza mesoporosa de las cápsulas de carbono (diámetro ~ 440 nm).
 - b) Los materiales carbono-óxido de hierro presentan un comportamiento magnético irreversible (coercitividad ~ 65 Oe), con un momento magnético de $12.8 \text{ emu}\cdot\text{g}^{-1}$.
7. En relación a la aplicación de las cápsulas de carbono mesoporoso funcionalizadas:
 - a) Los *composites* magnéticos sintetizados son excelentes nano-contenedores, permitiendo la inmovilización de grandes

cantidades de biomoléculas (*i.e.*, 500 mg·g⁻¹ y 100 mg·g⁻¹ de Citocromo C y Lacasa respectivamente).

- b) El biocatalizador formado por la inmovilización de la enzima Lacasa en las cápsulas magnéticas, es capaz de degradar con éxito dos colorantes de tipo antraquinona. Se ha demostrado que su actividad catalítica se mantiene estable tras varios ciclos de reutilización y tras largos periodos de almacenamiento.
- c) Las propiedades magnéticas de los *composites* posibilita su rápida recuperación del medio líquido (tiempos < 2 min) mediante la aplicación de un imán convencional.

Bibliografía

Bibliografía

- [1] H. Marsh, F. Rodríguez Reinoso, Activated carbon, Elsevier, Amsterdam [etc.], 2006.
- [2] D.W. Breck, Zeolite molecular sieves: structure, chemistry, and use, John Wiley & Sons, New York 1974.
- [3] R.M. Barrer, Hydrothermal chemistry of zeolites, Academic Press, London, 1982.
- [4] Y. Tao, H. Kanoh, L. Abrams, K. Kaneko, Mesopore-Modified Zeolites: Preparation, Characterization, and Applications, Chemical Reviews, 106 (2006) 896-910.
- [5] J.S. Beck, J.C. Vartuli, W.J. Roth, M.E. Leonowicz, C.T. Kresge, K.D. Schmitt, C.T.W. Chu, D.H. Olson, E.W. Sheppard, A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates, Journal of the American Chemical Society, 114 (1992) 10834-10843.
- [6] A. Corma, From microporous to mesoporous molecular sieve materials and their use in catalysis, Chemical Reviews, 97 (1997) 2373-2419.
- [7] G. Øye, W.R. Glomm, T. Vrålstad, S. Volden, H. Magnusson, M. Stöcker, J. Sjöblom, Synthesis, functionalisation and characterisation of mesoporous materials and sol-gel glasses for applications in catalysis, adsorption and photonics, Advances in Colloid and Interface Science, 123-126 (2006) 17-32.
- [8] Y. Wan, Zhao, On the Controllable Soft-Templating Approach to Mesoporous Silicates, Chemical Reviews, 107 (2007) 2821-2860.

- [9] F. Hoffmann, M. Cornelius, J. Morell, M. Fröba, Silica-Based Mesoporous Organic-Inorganic Hybrid Materials, *Angewandte Chemie International Edition*, 45 (2006) 3216-3251.
- [10] C.T. Kresge, M.E. Leonowicz, W.J. Roth, J.C. Vartuli, J.S. Beck, Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism, *Nature*, 359 (1992) 710-712.
- [11] D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G.H. Fredrickson, B.F. Chmelka, G.D. Stucky, Triblock Copolymer Syntheses of Mesoporous Silica with Periodic 50 to 300 Angstrom Pores, *Science*, 279 (1998) 548-552.
- [12] F. Kleitz, S. Hei Choi, R. Ryoo, Cubic Ia3d large mesoporous silica: synthesis and replication to platinum nanowires, carbon nanorods and carbon nanotubes, *Chemical Communications*, (2003) 2136-2137.
- [13] P. Schmidt-Winkel, W. Wayne, D. Zhao, P. Yang, B.F. Chmelka, G.D. Stucky, Mesocellular Siliceous Foams with Uniformly Sized Cells and Windows, *Journal of the American Chemical Society*, 121 (1999) 254-255.
- [14] J.Y. Ying, Nanostructural tailoring: Opportunities for molecular engineering in catalysis, *AIChE Journal*, 46 (2000) 1902-1906.
- [15] J.A. Melero, R. van Grieken, G. Morales, Advances in the Synthesis and Catalytic Applications of Organosulfonic-Functionalized Mesostructured Materials, *Chemical Reviews*, 106 (2006) 3790-3812.
- [16] A. Stein, B.J. Melde, R.C. Schrodin, Hybrid Inorganic–Organic Mesoporous Silicates—Nanoscope Reactors Coming of Age, *Advanced Materials*, 12 (2000) 1403-1419.
- [17] X.S. Zhao, G.Q. Lu, Modification of MCM-41 by Surface Silylation with Trimethylchlorosilane and Adsorption Study, *The Journal of Physical Chemistry B*, 102 (1998) 1556-1561.

- [18] X.S. Zhao, Q. Ma, G.Q. Lu, VOC Removal: Comparison of MCM-41 with Hydrophobic Zeolites and Activated Carbon, *Energy & Fuels*, 12 (1998) 1051-1054.
- [19] P.M. Price, J.H. Clark, D.J. Macquarrie, Modified silicas for clean technology, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 0 (2000) 101-110.
- [20] X.S. Zhao, G.Q. Lu, C. Song, Mesoporous silica-immobilized aluminium chloride as a new catalyst system for the isopropylation of naphthalene, *Chemical Communications*, 0 (2001) 2306-2307.
- [21] A.S. Maria Chong, X.S. Zhao, Functionalization of SBA-15 with APTES and Characterization of Functionalized Materials, *The Journal of Physical Chemistry B*, 107 (2003) 12650-12657.
- [22] T. Valdés-Solís, A.F. Rebolledo, M. Sevilla, A.B. Fuertes, P. Valle-Vigón, O. Bomati-Miguel, P. Tartaj, Preparation, characterization, and enzyme immobilization capacities of superparamagnetic silica/iron oxide nanocomposites with mesostructured porosity, *Chemistry of Materials*, 21 (2009) 1806-1814.
- [23] H.F. Yang, D.Y. Zhao, Synthesis of replica mesostructures by the nanocasting strategy, *Journal of Materials Chemistry*, 15 (2005) 1217-1231.
- [24] A.H. Lu, F. Schuth, Nanocasting: A versatile strategy for creating nanostructured porous materials, *Advanced Materials*, 18 (2006) 1793-1805.
- [25] A. Vinu, M. Miyahara, K. Ariga, Biomaterial immobilization in nanoporous carbon molecular sieves: Influence of solution pH, pore volume, and pore diameter, *Journal of Physical Chemistry B*, 109 (2005) 6436-6441.
- [26] A. Stein, Z. Wang, M.A. Fierke, Functionalization of Porous Carbon Materials with Designed Pore Architecture, *Advanced Materials*, 21 (2009) 265-293.

-
- [27] H. Jiang, J. Ma, C. Li, Mesoporous Carbon Incorporated Metal Oxide Nanomaterials as Supercapacitor Electrodes, *Advanced Materials*, 24 (2012) 4197-4202.
- [28] M. Sevilla, S. Álvarez, T.A. Centeno, A.B. Fuertes, F. Stoeckli, Performance of templated mesoporous carbons in supercapacitors, *Electrochimica Acta*, 52 (2007) 3207-3215.
- [29] M. Sevilla, P. Valle-Vigón, P. Tartaj, A.B. Fuertes, Magnetically separable bimodal mesoporous carbons with a large capacity for the immobilization of biomolecules, *Carbon*, 47 (2009) 2519-2527.
- [30] Z. Wu, D. Zhao, Ordered mesoporous materials as adsorbents, *Chemical Communications*, 47 (2011) 3332-3338.
- [31] R. Liu, X. Wang, X. Zhao, P. Feng, Sulfonated ordered mesoporous carbon for catalytic preparation of biodiesel, *Carbon*, 46 (2008) 1664-1669.
- [32] Z. Hu, M.P. Srinivasan, Y. Ni, Preparation of Mesoporous High-Surface-Area Activated Carbon, *Advanced Materials*, 12 (2000) 62-65.
- [33] T. Kyotani, Control of pore structure in carbon, *Carbon*, 38 (2000) 269-286.
- [34] H. Tamai, T. Kakii, Y. Hirota, T. Kumamoto, H. Yasuda, Synthesis of Extremely Large Mesoporous Activated Carbon and Its Unique Adsorption for Giant Molecules, *Chemistry of Materials*, 8 (1996) 454-462.
- [35] M.T. Gilbert, J.H. Knox, B. Kaur, Porous glassy carbon, a new columns packing material for gas chromatography and high-performance liquid chromatography, *Chromatographia*, 16 (1982) 138-146.

- [36] X.S. Zhao, F. Su, Q. Yan, W. Guo, X.Y. Bao, L. Lv, Z. Zhou, Templating methods for preparation of porous structures, *Journal of Materials Chemistry*, 16 (2006) 637-648.
- [37] Y. Xia, Z. Yang, R. Mokaya, Templated nanoscale porous carbons, *Nanoscale*, 2 (2010) 639-659.
- [38] R. Ryoo, S.H. Joo, S. Jun, Synthesis of highly ordered carbon molecular sieves via template-mediated structural transformation, *Journal of Physical Chemistry B*, 103 (1999) 7743-7746.
- [39] S. Jun, S.H. Joo, R. Ryoo, M. Kruk, M. Jaroniec, Z. Liu, T. Ohsuna, O. Terasaki, Synthesis of New, Nanoporous Carbon with Hexagonally Ordered Mesostructure, *Journal of the American Chemical Society*, 122 (2000) 10712-10713.
- [40] S. Álvarez, A.B. Fuertes, Template synthesis of mesoporous carbons with tailorable pore size and porosity, *Carbon*, 42 (2004) 433-436.
- [41] A.B. Fuertes, Low-cost synthetic route to mesoporous carbons with narrow pore size distributions and tunable porosity through silica xerogel templates, *Chemistry of Materials*, 16 (2004) 449-455.
- [42] A.B. Fuertes, Synthesis of ordered nanoporous carbons of tunable mesopore size by templating SBA-15 silica materials, *Microporous and Mesoporous Materials*, 67 (2004) 273-281.
- [43] S.H. Joo, S.J. Choi, I. Oh, J. Kwak, Z. Liu, O. Terasaki, R. Ryoo, Ordered nanoporous arrays of carbon supporting high dispersions of platinum nanoparticles, *Nature*, 412 (2001) 169-172.
- [44] A.B. Fuertes, D.M. Nevskaya, Control of mesoporous structure of carbons synthesised using a mesostructured silica as template, *Microporous and Mesoporous Materials*, 62 (2003) 177-190.

- [45] A.B. Fuertes, Template synthesis of mesoporous carbons with a controlled particle size, *Journal of Materials Chemistry*, 13 (2003) 3085-3088.
- [46] M. Sevilla, S. Álvarez, A.B. Fuertes, Synthesis and characterisation of mesoporous carbons of large textural porosity and tunable pore size by templating mesostructured HMS silica materials, *Microporous and Mesoporous Materials*, 74 (2004) 49-58.
- [47] S. Álvarez, A.B. Fuertes, Synthesis of macro/mesoporous silica and carbon monoliths by using a commercial polyurethane foam as sacrificial template, *Materials Letters*, in press (2007).
- [48] A. Vinu, K.Z. Hossian, P. Srinivasu, M. Miyahara, S. Anandan, N. Gokulakrishnan, T. Mori, K. Ariga, V.V. Balasubramanian, Carboxy-mesoporous carbon and its excellent adsorption capability for proteins, *Journal of Materials Chemistry*, 17 (2007) 1819-1825.
- [49] A. Sivasamy, K.Y. Cheah, P. Fornasiero, F. Kemausuor, S. Zinoviev, S. Miertus, Catalytic Applications in the Production of Biodiésel from Vegetable Oils, *ChemSusChem*, 2 (2009) 278-300.
- [50] J.A. Melero, J. Iglesias, G. Morales, Heterogeneous acid catalysts for biodiésel production: current status and future challenges, *Green Chemistry*, 11 (2009) 1285-1308.
- [51] M. Hara, Biomass conversion by a solid acid catalyst, *Energy & Environmental Science*, 3 (2010) 601-607.
- [52] T. Valdés-Solís, P. Valle-Vigón, M. Sevilla, A.B. Fuertes, Encapsulation of nanosized catalysts in the hollow core of a mesoporous carbon capsule, *Journal of Catalysis*, 251 (2007) 239-243.
- [53] M.C. Huang, H.S. Teng, Nitrogen-containing carbons from phenol-formaldehyde resins and their catalytic activity in NO reduction with NH₃, *Carbon*, 41 (2003) 951-957.

- [54] E. Raymundo-Piñero, D. Cazorla-Amorós, A. Linares-Solano, The role of different nitrogen functional groups on the removal of SO₂ from flue gases by N-doped activated carbon powders and fibres, *Carbon*, 41 (2003) 1925-1932.
- [55] W. Yang, T.-P. Fellingner, M. Antonietti, Efficient Metal-Free Oxygen Reduction in Alkaline Medium on High-Surface-Area Mesoporous Nitrogen-Doped Carbons Made from Ionic Liquids and Nucleobases, *Journal of the American Chemical Society*, 133 (2010) 206-209.
- [56] J. Kim, M. Choi, R. Ryoo, Synthesis of mesoporous carbons with controllable N-content and their supercapacitor properties, *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 29 (2008) 413-416.
- [57] P. Serp, J.L. Figueiredo, *Carbon materials for catalysis*, Wiley, New Jersey, 2009.
- [58] M. Sevilla, P. Valle-Vigón, A.B. Fuertes, N-Doped Polypyrrole-Based Porous Carbons for CO₂ Capture, *Advanced Functional Materials*, 21 (2011) 2781-2787.
- [59] Y.F. Jia, B. Xiao, K.M. Thomas, Adsorption of Metal Ions on Nitrogen Surface Functional Groups in Activated Carbons, *Langmuir*, 18 (2001) 470-478.
- [60] H.I. Lee, S.H. Joo, J.H. Kim, D.J. You, J.M. Kim, J.N. Park, H. Chang, C. Pak, Ultrastable Pt nanoparticles supported on sulfur-containing ordered mesoporous carbon via strong metal-support interaction, *Journal of Materials Chemistry*, 19 (2009).
- [61] Y. Shin, G.E. Fryxell, W. Um, K. Parker, S.V. Mattigod, R. Skaggs, Sulfur-Functionalized Mesoporous Carbon, *Advanced Functional Materials*, 17 (2007) 2897-2901.
- [62] J. Janaun, N. Ellis, Role of silica template in the preparation of sulfonated mesoporous carbon catalysts, *Applied Catalysis A: General*, 394 (2011) 25-31.

- [63] L. Peng, A. Philippaerts, X. Ke, J. Van Noyen, F. De Clippel, G. Van Tendeloo, P.A. Jacobs, B.F. Sels, Preparation of sulfonated ordered mesoporous carbon and its use for the esterification of fatty acids, *Catalysis Today*, 150 (2010) 140-146.
- [64] Q. Yang, J. Liu, L. Zhang, C. Li, Functionalized periodic mesoporous organosilicas for catalysis, *Journal of Materials Chemistry*, 19 (2009) 1945-1955.
- [65] R. Liu, Y. Shi, Y. Wan, Y. Meng, F. Zhang, D. Gu, Z. Chen, B. Tu, D. Zhao, Triconstituent Co-assembly to Ordered Mesostructured Polymer-Silica and Carbon-Silica Nanocomposites and Large-Pore Mesoporous Carbons with High Surface Areas, *Journal of the American Chemical Society*, 128 (2006) 11652-11662.
- [66] T. Yokoi, S. Seo, N. Chino, A. Shimojima, T. Okubo, Preparation of silica/carbon composites with uniform and well-ordered mesopores by esterification method, *Microporous and Mesoporous Materials*, 124 (2009) 123-130.
- [67] J.B. Pang, V.T. John, D.A. Loy, Z.Z. Yang, Y.F. Lu, Hierarchical mesoporous carbon/silica nanocomposites from phenyl-bridged organosilane, *Advanced Materials*, 17 (2005) 704-+.
- [68] H. Nishihara, Y. Fukura, K. Inde, K. Tsuji, M. Takeuchi, T. Kyotani, Carbon-coated mesoporous silica with hydrophobicity and electrical conductivity, *Carbon*, 46 (2008) 48-53.
- [69] C. He, F. Lam, X. Hu, Synthesis of SBA-15/carbon composite with an ink-bottle-like pore structure by a novel pulse CVD technique, *Adsorption*, 13 (2007) 281-290.
- [70] Y. Zhang, F.L.-Y. Lam, X. Hu, Z. Yan, Formation of an ink-bottle-like pore structure in SBA-15 by MOCVD, *Chemical Communications*, (2008) 5131-5133.

- [71] J. Kim, J. Lee, T. Hyeon, Direct synthesis of uniform mesoporous carbons from the carbonization of as-synthesized silica/triblock copolymer nanocomposites, *Carbon*, 42 (2004) 2711-2719.
- [72] X. Liu, F. Chang, L. Xu, Y. Yang, Y. He, Z. Liu, Synthesis and characterization of a new nanoporous carbon material with a bimodal pore system, *Carbon*, 44 (2006) 184-187.
- [73] X. Yan, H. Song, X. Chen, Synthesis of spherical ordered mesoporous carbons from direct carbonization of silica/triblock-copolymer composites, *Journal of Materials Chemistry*, 19 (2009) 4491-4494.
- [74] S.B. Yoon, J.Y. Kim, J.-S. Yu, A direct template synthesis of nanoporous carbons with high mechanical stability using as-synthesized MCM-48 hosts, *Chemical Communications*, 0 (2002) 1536-1537.
- [75] Z. Wu, J. Pang, Y. Lu, Synthesis of highly-ordered mesoporous carbon/silica nanocomposites and derivative hierarchically mesoporous carbon from a phenyl-bridged organosiloxane, *Nanoscale*, 1 (2009) 245-249.
- [76] B.L.A. Prabhavathi Devi, K.N. Gangadhar, P.S. Sai Prasad, B. Jagannadh, R.B.N. Prasad, A Glycerol-based Carbon Catalyst for the Preparation of Biodiésel, *ChemSusChem*, 2 (2009) 617-620.
- [77] K. Nakajima, M. Okamura, J.N. Kondo, K. Domen, T. Tatsumi, S. Hayashi, M. Hara, Amorphous Carbon Bearing Sulfonic Acid Groups in Mesoporous Silica as a Selective Catalyst, *Chemistry of Materials*, 21 (2008) 186-193.
- [78] L. Fang, K. Zhang, X. Li, H. Wu, P. Wu, Preparation of a Carbon-Silica Mesoporous Composite Functionalized with Sulfonic Acid Groups and Its Application to the Production of Biodiésel, *Chinese Journal of Catalysis*, 33 (2012) 114-122.

- [79] Y. Liu, J. Chen, J. Yao, Y. Lu, L. Zhang, X. Liu, Preparation and properties of sulfonated carbon-silica composites from sucrose dispersed on MCM-48, *Chemical Engineering Journal*, 148 (2009) 201-206.
- [80] S. Álvarez, J. Esquena, C. Solans, A.B. Fuertes, Meso/macroporous carbon monoliths from polymeric foams, *Advanced Engineering Materials*, 6 (2004) 897-899.
- [81] X.W. Lou, L.A. Archer, Z. Yang, Hollow Micro-/Nanostructures: Synthesis and Applications, *Advanced Materials*, 20 (2008) 3987-4019.
- [82] Y. Ma, L. Qi, Solution-phase synthesis of inorganic hollow structures by templating strategies, *Journal of Colloid and Interface Science*, 335 (2009) 1-10.
- [83] J. Liu, F. Liu, K. Gao, J. Wu, D. Xue, Recent developments in the chemical synthesis of inorganic porous capsules, *Journal of Materials Chemistry*, 19 (2009) 6073-6084.
- [84] A.B. Fuertes, M. Sevilla, T. Valdés-Solís, P. Tartaj, Synthetic route to nanocomposites made up of inorganic nanoparticles confined within a hollow mesoporous carbon shell, *Chemistry of Materials*, 19 (2007) 5418-5423.
- [85] A.B. Fuertes, V.-S. Teresa, M. Sevilla, P. Tartaj, Fabrication of Monodisperse Mesoporous Carbon Capsules Decorated with Ferrite Nanoparticles, *Journal of Physical Chemistry C*, 112 (2008) 3648-3654.
- [86] J. Lee, J.C. Park, H. Song, A Nanoreactor Framework of a Au@SiO₂ Yolk/Shell Structure for Catalytic Reduction of p-Nitrophenol, *Advanced Materials*, 20 (2008) 1523-1528.
- [87] K. Kamata, Y. Lu, Y. Xia, Synthesis and Characterization of Monodispersed Core-Shell Spherical Colloids with Movable Cores, *Journal of the American Chemical Society*, 125 (2003) 2384-2385.

- [88] W.M. Zhang, J.S. Hu, Y.G. Guo, S.F. Zheng, L.S. Zhong, W.G. Song, L.J. Wan, Tin-nanoparticles encapsulated in elastic hollow carbon spheres for high-performance anode material in lithium-ion batteries, *Advanced Materials*, 20 (2008) 1160-1165.
- [89] Y. Yin, R.M. Rioux, C.K. Erdonmez, S. Hughes, G.A. Somorjai, A.P. Alivisatos, Formation of Hollow Nanocrystals through the Nanoscale Kirkendall Effect, *Science*, 304 (2004) 711-714.
- [90] Y. Sun, Y. Xia, Mechanistic Study on the Replacement Reaction between Silver Nanostructures and Chloroauric Acid in Aqueous Medium, *Journal of the American Chemical Society*, 126 (2004) 3892-3901.
- [91] M. Grün, K.K. Unger, A. Matsumoto, K. Tsutsumi, Novel pathways for the preparation of mesoporous MCM-41 materials: control of porosity and morphology, *Microporous and Mesoporous Materials*, 27 (1999) 207-216.
- [92] D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, B.F. Chmelka, G.D. Stucky, Nonionic Triblock and Star Diblock Copolymer and Oligomeric Surfactant Syntheses of Highly Ordered, Hydrothermally Stable, Mesoporous Silica Structures, *Journal of the American Chemical Society*, 120 (1998) 6024-6036.
- [93] T.-W. Kim, F. Kleitz, B. Paul, R. Ryoo, MCM-48-like Large Mesoporous Silicas with Tailored Pore Structure: Facile Synthesis Domain in a Ternary Triblock Copolymer-Butanol-Water System, *Journal of the American Chemical Society*, 127 (2005) 7601-7610.
- [94] P. Schmidt-Winkel, W. Wayne, P. Yang, D.I. Margolese, J.S. Lettow, J.Y. Ying, G.D. Stucky, Microemulsion Templating of Siliceous Mesostructured Cellular Foams with Well-Defined Ultralarge Mesopores, *Chemistry of Materials*, 12 (2000) 686-696.
- [95] G. Buchel, K.K. Unger, A. Matsumoto, K. Tsutsumi, A novel pathway for synthesis of submicrometer-size solid core/mesoporous shell silica spheres, *Advanced Materials*, 10 (1998) 1036-1038.

- [96] W. Stöber, A. Fink, E. Bohn, Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range, *Journal of Colloid and Interface Science*, 26 (1968) 62-69.
- [97] P.F. Fulvio, S. Picus, M. Jaroniec, SBA-15-Supported Mixed-Metal Oxides: Partial Hydrolytic Sol-Gel Synthesis, Adsorption, and Structural Properties, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2 (2009) 134-142.
- [98] S.B. Yoon, K. Sohn, J.Y. Kim, C.H. Shin, J.S. Yu, T. Hyeon, Fabrication of carbon capsules with hollow macroporous core/mesoporous shell structures, *Advanced Materials*, 14 (2002) 19-21.
- [99] C. Moreno-Castilla, F. Carrasco-Marín, A. Mueden, The creation of acid carbon surfaces by treatment with $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ *Carbon*, 35 (1997) 1619-1626.
- [100] A.B. Fuertes, Encapsulation of polypyrrole chains inside the framework of an ordered mesoporous carbon, *Macromolecular Rapid Communications*, 26 (2005) 1055-1059.
- [101] M. Jaroniec, M. Kruk, J.P. Olivier, Standard nitrogen adsorption data for characterization of nanoporous silicas, *Langmuir*, 15 (1999) 5410-5413.
- [102] M. Kruk, M. Jaroniec, K.P. Gadkaree, Nitrogen Adsorption Studies of Novel Synthetic Active Carbons, *Journal of Colloid and Interface Science*, 192 (1997) 250-256.
- [103] M. Kruk, M. Jaroniec, A. Sayari, Application of large pore MCM-41 molecular sieves to improve pore size analysis using nitrogen adsorption measurements, *Langmuir*, 13 (1997) 6267-6273.
- [104] P. Scherrer, Bestimmung der Größe und der inneren Struktur von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen *Göttinger Nachrichten*, 2 (1918) 98-100.

- [105] K. Kinoshita, Carbon: electrochemical and physicochemical properties, John Wiley & Sons, New York 1988.
- [106] Y. Otake, R.G. Jenkins, Characterization of oxygen-containing surface complexes created on a microporous carbon by air and nitric acid treatment, Carbon, 31 (1993) 109-121.
- [107] H.P. Boehm, Chemical Identification of Surface Groups, in, Elsevier Science & Technology, 1966, pp. 179-274.
- [108] H.P. Boehm, Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons, Carbon, 32 (1994) 759-769.
- [109] C.O. Ania, T.J. Bandosz, Importance of structural and chemical heterogeneity of activated carbon surfaces for adsorption of dibenzothiophene, Langmuir, 21 (2005) 7752-7759.
- [110] M.E. Corman, N. Oezturk, N. Bereli, S. Akgol, A. Denizli, Preparation of nanoparticles which contains histidine for immobilization of Trametes versicolor laccase, Journal of Molecular Catalysis B-Enzymatic, 63 (2010) 102-107.
- [111] T. Jawhari, A. Roid, J. Casado, Raman spectroscopic characterization of some commercially available carbon black materials, Carbon, 33 (1995) 1561-1565.
- [112] G. Socrates, Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies Wiley New York 2005.
- [113] M. Matsuda, K. Funabashi, Influence of functional sulfonic acid groups on styrene-divinylbenzene copolymer pyrolysis, Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 25 (1987) 669-673.
- [114] M. Ignat, C.J. Van Oers, J. Vernimmen, M. Mertens, S. Potgieter-Vermaak, V. Meynen, E. Popovici, P. Cool, Textural property tuning of

ordered mesoporous carbon obtained by glycerol conversion using SBA-15 silica as template, *Carbon*, 48 (2010) 1609-1618.

- [115] P.A. Bazula, A.H. Lu, J.-J. Nitz, F. Schüth, Surface and pore structure modification of ordered mesoporous carbons via a chemical oxidation approach, *Microporous and Mesoporous Materials*, 108 (2008) 266-275.
- [116] C. Moreno-Castilla, M.A. Ferro-Garcia, J.P. Joly, I. Bautista-Toledo, F. Carrasco-Marín, J. Rivera-Utrilla, Activated Carbon Surface Modifications by Nitric Acid, Hydrogen Peroxide, and Ammonium Peroxydisulfate Treatments, *Langmuir*, 11 (1995) 4386-4392.
- [117] P. Srinivasu, V.V. Balasubramanian, L. Kumaresan, D.P. Sawant, X. Jin, S. Alam, K. Ariga, T. Mori, A. Vinu, Carboxyl group functionalization of mesoporous carbon nanocage through reaction with ammonium persulfate, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 7 (2007) 3250-3256.
- [118] R. Xing, Y. Liu, Y. Wang, L. Chen, H. Wu, Y. Jiang, M. He, P. Wu, Active solid acid catalysts prepared by sulfonation of carbonization-controlled mesoporous carbon materials, *Microporous and Mesoporous Materials*, 105 (2007) 41-48.
- [119] X. Mo, D.E. López, K. Suwannakarn, Y. Liu, E. Lotero, Goodwin, Jr., C. Lu, Activation and deactivation characteristics of sulfonated carbon catalysts, *Journal of Catalysis*, 254 (2008) 332-338.
- [120] X. Wang, R. Liu, M.M. Waje, Z. Chen, Y. Yan, K.N. Bozhilov, P. Feng, Sulfonated Ordered Mesoporous Carbon as a Stable and Highly Active Protonic Acid Catalyst, *Chemistry of Materials*, 19 (2007) 2395-2397.
- [121] M. Okamura, A. Takagaki, M. Toda, J.N. Kondo, K. Domen, T. Tatsumi, M. Hara, S. Hayashi, Acid-catalyzed reactions on flexible polycyclic aromatic carbon in amorphous carbon, *Chemistry of Materials*, 18 (2006) 3039-3045.

- [122] W. Shen, W. Fan, Nitrogen-containing porous carbons: synthesis and application, *Journal of Materials Chemistry A*, 1 (2013) 999-1013.
- [123] J.R. Pels, F. Kapteijn, J.A. Moulijn, Q. Zhu, K.M. Thomas, Evolution of nitrogen functionalities in carbonaceous materials during pyrolysis, *Carbon*, 33 (1995) 1641-1653.
- [124] M. Lezanska, P. Pietrzyk, Z. Sojka, Investigations into the Structure of Nitrogen-Containing CMK-3 and OCM-0.75 Carbon Replicas and the Nature of Surface Functional Groups by Spectroscopic and Sorption Techniques, *Journal of Physical Chemistry C*, 114 (2010) 1208-1216.
- [125] X. Zhuang, Y. Wan, C. Feng, Y. Shen, D. Zhao, Highly Efficient Adsorption of Bulky Dye Molecules in Wastewater on Ordered Mesoporous Carbons, *Chemistry of Materials*, 21 (2009) 706-716.
- [126] K.Y. Ho, G. McKay, K.L. Yeung, Selective Adsorbents from Ordered Mesoporous Silica, *Langmuir*, 19 (2003) 3019-3024.
- [127] Y. Dong, B. Lu, S. Zang, J. Zhao, X. Wang, Q. Cai, Removal of methylene blue from coloured effluents by adsorption onto SBA-15, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 86 (2011) 616-619.
- [128] Z. Yan, S. Tao, J. Yin, G. Li, Mesoporous silicas functionalized with a high density of carboxylate groups as efficient absorbents for the removal of basic dyestuffs, *Journal of Materials Chemistry*, 16 (2006) 2347-2353.
- [129] D. Zhang, Y. Ma, H. Feng, H. Luo, J. Chen, Y. Hao, Removal of methylene blue from aqueous solution by a carbon-microsilica composite adsorbent, *Korean Journal of Chemical Engineering*, 29 (2012) 775-780.
- [130] A. Derylo-Marczewska, A.W. Marczewski, S. Winter, D. Sternik, Studies of adsorption equilibria and kinetics in the systems: Aqueous solution of dyes–mesoporous carbons, *Applied Surface Science*, 256 (2010) 5164-5170.

- [131] M. Rafatullah, O. Sulaiman, R. Hashim, A. Ahmad, Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: A review, *Journal of Hazardous Materials*, 177 (2010) 70-80.
- [132] M. Machida, B. Fotoohi, Y. Amamo, L. Mercier, Cadmium(II) and lead(II) adsorption onto hetero-atom functional mesoporous silica and activated carbon, *Applied Surface Science*, 258 (2012) 7389-7394.
- [133] A. Shahbazi, H. Younesi, A. Badiei, Functionalized SBA-15 mesoporous silica by melamine-based dendrimer amines for adsorptive characteristics of Pb(II), Cu(II) and Cd(II) heavy metal ions in batch and fixed bed column, *Chemical Engineering Journal*, 168 (2011) 505-518.
- [134] T.M. Abdel-Fattah, S.M.S. Haggag, M.E. Mahmoud, Heavy metal ions extraction from aqueous media using nanoporous silica, *Chemical Engineering Journal*, 175 (2011) 117-123.
- [135] G.D. Yadav, M.B. Thathagar, Esterification of maleic acid with ethanol over cation-exchange resin catalysts, *Reactive and Functional Polymers*, 52 (2002) 99-110.
- [136] M. Bhagiyalakshmi, S. Vishnu Priya, J. Herbert Mabel, M. Palanichamy, V. Murugesan, Effect of hydrophobic and hydrophilic properties of solid acid catalysts on the esterification of maleic anhydride with ethanol, *Catalysis Communications*, 9 (2008) 2007-2012.
- [137] A.G. Skirtach, A. Muñoz-Javier, O. Kreft, K. Kohler, A. Piera-Alberola, H. Mohwald, W.J. Parak, G.B. Sukhorukov, Laser-induced release of encapsulated materials inside living cells, *Angewandte Chemie-International Edition*, 45 (2006) 4612-4617.
- [138] K. Nakajima, M. Hara, S. Hayashi, Environmentally Benign Production of Chemicals and Energy Using a Carbon-Based Strong Solid Acid, *Journal of the American Ceramic Society*, 90 (2007) 3725-3734.

- [139] R.K. Iler, *The chemistry of silica: solubility, polymerization, colloid and surface properties, and biochemistry*, John Wiley & Sons, New York [etc.], 1979.
- [140] M. Hartmann, D. Jung, Biocatalysis with enzymes immobilized on mesoporous hosts: the status quo and future trends, *Journal of Materials Chemistry*, 20 (2010) 844-857.
- [141] C.H. Lee, T.S. Lin, C.Y. Mou, Mesoporous materials for encapsulating enzymes, *Nano Today*, 4 (2009) 165-179.
- [142] A. Vinu, C. Streb, V. Murugesan, M. Hartmann, Adsorption of Cytochrome C on New Mesoporous Carbon Molecular Sieves, *Journal of Physical Chemistry B*, 107 (2003) 8297-8299.
- [143] S. Witayakran, A.J. Ragauskas, Synthetic Applications of Laccase in Green Chemistry, *Advanced Synthesis & Catalysis*, 351 (2009) 1187-1209.
- [144] V. Madhavi, S.S. Lele, Laccase: Properties and applications, *BioResources*, 4 (2009) 1694-1717.
- [145] F. Wang, C. Guo, L.-R. Yang, C.-Z. Liu, Magnetic mesoporous silica nanoparticles: Fabrication and their laccase immobilization performance, *Bioresource Technology*, 101 (2010) 8931-8935.
- [146] Y. Zhu, S. Kaskel, J. Shi, T. Wage, K.H. van P, Immobilization of *Trametes versicolor* Laccase on Magnetically Separable Mesoporous Silica Spheres, *Chemistry of Materials*, 19 (2007) 6408-6413.

