

INDICE

Editorial1

Del carbón activo al grafeno:
evolución de los materiales de
carbono 2

El grafeno: química y
aplicaciones 6

Fotocatálisis: nanomateriales
para combatir la contaminación
y obtener energía 9

Electrocatalizadores para pilas
de combustible de membrana
polimérica 12

Nanomateriales de carbono:
aplicación en baterías de ión-
litio 15

Mofs: propiedades y aplicación
en separaciones más eficientes
..... 19

Aplicaciones energéticas de los
materiales laminares 23

Allanando el camino hacia la
producción de biocombustibles
de segunda generación 26

Advanced carbon materials
for gas storage and space
cryocoolers applications 31

Editor Jefe:

F. José Maldonado Hódar
Universidad de Granada

Editores:

Miguel Montes
INCAR. Oviedo

Patricia Álvarez
INCAR. Oviedo

Olga Guerrero
Universidad de Málaga

Jorge Bedia
Universidad Autónoma Madrid

M. Ángeles Lillo-Ródenas
Universidad de Alicante

Manuel Sánchez-Polo
Universidad de Granada

Isabel Suelves
ICB-CSIC, Zaragoza

Editores invitados:

Joaquín Coronas Ceresuela
M^a Jesús Lázaro Elorri
Isabel Suelves Laiglesia
Carlos Téllez Ariso

Editorial

El desarrollo de materiales nanoestructurados con aplicaciones en procesos de conversión y almacenamiento de energía es uno de los avances fundamentales requeridos para hacer frente a los actuales retos energéticos. Con el objetivo de acercar estos materiales a los jóvenes investigadores y futuros profesionales del sector energético, se realizó durante el pasado año el curso **Materiales Nanoestructurados para Conversión y Almacenamiento de Energía (MANACAE-2015)**.

El curso tuvo lugar del 17 al 19 de junio de 2015 en el Instituto de Carboquímica (ICB), organizado por el Grupo Español del Carbón (GEC), el Instituto de Carboquímica del Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC), el Instituto de Nanociencia de Aragón (INA) y el Departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente, estos dos últimos pertenecientes a la Universidad de Zaragoza.

Los organizadores del curso fueron las doctoras Isabel Suelves Laiglesia y M^a Jesús Lázaro Elorri, representantes ambas del GEC y del ICB, y los doctores Carlos Téllez Ariso y Joaquín Coronas Ceresuela, ambos del INA e IQTMA.

El curso incluyó 15 ponencias impartidas por profesores de diversas entidades: Universidad de Zaragoza (IQTMA e INA), Universidad de Alicante (Instituto de Materiales y Departamento de Química Inorgánica) Consejo Superior de Investigaciones Científicas (ICB, ICP e INCAR) y Centro Universitario de la Defensa de Zaragoza.

Dichas ponencias permitieron mostrar una visión general tanto de materiales nanoestructurados basados en carbono como de materiales porosos cristalinos. En el caso de los materiales carbonosos se abordó su evolución desde el carbón activo al grafeno, se habló de la química del grafeno y se presentaron algunas de las líneas actuales de investigación para la aplicación de los mismos, aplicaciones en catálisis y fotocatalisis, pilas de combustible, supercondensadores, baterías de ión Litio o aplicaciones en almacenamiento de gases entre otras, junto con el análisis del desarrollo industrial de xerogeles de carbono. En el campo de los materiales porosos cristalinos se analizó la preparación y aplicación de Metal Organic frameworks (MOFs), de materiales laminares y de zeolitas, para usos como la separación en fase gas y líquida, los reactores de membrana y microreactores o la producción de biocombustibles de segunda generación.

Gracias al esfuerzo y colaboración de los profesores que participaron en el curso ha sido posible elaborar este Boletín, en el que se incluye un resumen de la mayor parte de las ponencias presentadas.

Joaquín Coronas Ceresuela
M^a Jesús Lázaro Elorri
Isabel Suelves Laiglesia
Carlos Téllez Ariso

Del carbón activo al grafeno: Evolución de los materiales de carbono

R. Moliner

Grupo de Conversión de Combustibles. ICB-CSIC

rmoliner@icb.csic.es

Abstract

Carbon materials are known since prehistory and since then, they have continuously evolved to provide solutions to the technological needs that have emerged in every age, although it has been in the last 25 years when they have experienced a more intense development. In this article the most relevant materials and the applications that boosted their development are briefly summarized.

Resumen

Los materiales de carbono son conocidos desde épocas prehistóricas y desde entonces no han dejado de evolucionar para adaptarse y dar soluciones a las necesidades tecnológicas que han ido surgiendo en cada época, si bien ha sido en los últimos 25 años cuando han experimentado un desarrollo más intenso. En el presente artículo se muestra, de forma muy sucinta, cuáles han sido los materiales más relevantes para esta evolución y que aplicaciones han impulsado su desarrollo.

1. El Carbono y sus Formas Alotrópicas

El Carbono es el elemento número seis de la Tabla Periódica de Elementos. Su estructura electrónica: $1s^2 2s^2 2p^2$ le confiere propiedades químicas excepcionales ya que mediante la formación de orbitales híbridos sp , sp^2 y sp^3 , puede formar moléculas con enlaces sencillos, dobles y triples, lo que no sucede con ningún otro elemento. Ello explica su existencia en hasta cinco formas alotrópicas: grafito, diamante, fullerenos, nanotubos y carbinos, cada una de ellas con propiedades extremadamente diferentes. Así, mientras el diamante, con una hibridación en cuatro orbitales sp^3 , es extremadamente duro y raya a la mayor parte de los materiales, el grafito, con una hibridación de tres orbitales sp^2 planos más un orbital p perpendicular a este plano, se exfolia con suma facilidad, lo que le convierte en un excelente lubricante. Una descripción detallada de la estructura del grafito puede encontrarse en [1]. Esta configuración, que denominaremos grafitica, es la más habitual en los materiales de carbono, si bien existe una enorme diversidad en el tamaño de los dominios cristalinos grafiticos, es decir, de la extensión las capas grafiticas y del número de capas.

2. Materiales de Carbono. Definición y Propiedades

No existe una definición homologada internacionalmente de los materiales de carbono. De acuerdo con Harry Marsh, Edward Heinz y Francisco Rodríguez-Reinoso, autores de una de las obras de referencia en este campo [2], son sólidos con alto contenido en carbono y con una estructura no-grafítica, es decir, sin un ordenamiento cristalino de amplio rango, si bien pueden existir ordenamientos cristalinos de corto rango que presenten desviaciones en las distancias interatómicas y en los ángulos de

enlace con respecto a las del grafito. En base a esta definición, en lo que sigue no se considerarán materiales de carbono el diamante y el grafito, tanto natural como sintético. Dada la indeterminación en la definición de los materiales de carbono, los valores de las propiedades con las que habitualmente se les caracteriza: Textura, Química Superficial y Conductividad Eléctrica, varían en órdenes de magnitud de un material a otro.

3. Materiales de Carbono más relevantes

Los materiales de carbono se han utilizado desde la más remota antigüedad y su desarrollo ha sido consecuencia de la aparición de nuevas aplicaciones, que requerían nuevas propiedades. En esta sección describiremos someramente los más relevantes y las aplicaciones para las que se han desarrollado. La revisión no pretende ser exhaustiva ya que, en particular tras la aparición de los materiales de carbono sintéticos, el número y tipos de los mismos ha crecido enormemente, si bien muchos de ellos no han alcanzado todavía una escala comercial.

3.1 Carbones Activos

El material de carbono más antiguo del que se tiene conocimiento es el "carbón vegetal", que se utilizó ya para pintar en la Edad de Piedra, y que se obtenía mediante combustión incompleta de materias lignocelulósicas vegetales. En la actualidad los denominados **carbones activados** se obtienen mediante un primer tratamiento térmico en atmósfera inerte de materiales con alto contenido en carbono, seguido de un proceso de gasificación parcial con vapor de agua o dióxido de carbono para modificar su porosidad. Las materias primas más utilizadas son de origen vegetal: madera, cáscaras, huesos, si bien también pueden utilizarse también coques de petróleo, carbones de bajo rango y turbas. La utilización de diferentes tratamientos térmicos y atmósferas reactivas permite diseñar, dentro de un orden, sus características. El uso más habitual de estos materiales es como adsorbente para la purificación de productos en la industria farmacéutica, alimentaria y de agua potable por lo que sus propiedades más importantes son las Texturales (Porosidad y Área Superficial) y la Química Superficial. En cuanto a la primera, aunque, en general, pueden presentar los tres tipos de porosidad: Macroporos (>50 nm), Mesoporos (2-50 nm) y Microporos (<2 nm), la presencia de una desarrollada micro-porosidad les da una elevada Área Superficial (> 1000 m²/g). Esta microporosidad es consecuencia del reducido tamaño y el bajo ordenamiento de los dominios grafiticos que los componen por lo que carecen de Conductividad Eléctrica.

En cuanto a la Química Superficial, depende esencialmente de los grupos superficiales por lo que puede variarse prácticamente a voluntad, desde un carácter básico a un carácter ácido mediante los tratamientos adecuados.

3.2 Negros de Carbono. NC

Los Negros de Carbono son materiales coloidales compuestos por agregación de esferas nanométricas. Los primeros negros de carbono provenían de la carbonilla desprendida por las lámparas de aceites y grasas vegetales. Actualmente se fabrican industrialmente mediante termólisis de hidrocarburos líquidos o gaseosos en atmósfera reductora a muy alta temperatura. Debido a ello, son muy inertes, lo que les hace idóneos como carga en la práctica totalidad de los materiales compuestos que requieren elevada resistencia a la corrosión tales como neumáticos, plásticos y recubrimientos. Debido a ello, se requiere que tengan una elevada dispersabilidad en las diversas matrices por lo que sus principales propiedades son: tamaño de partícula (10-100nm), forma y tamaño de los agregados, química superficial y porosidad.

Debido a la alta temperatura utilizada en su obtención, el tamaño de los dominios grafénicos es mayor que en los carbones activados por lo que tienen menor porosidad y área superficial (40-140 m²/g) y pueden presentar conductividad eléctrica dependiendo de la forma y propiedades de los agregados. A diferencia de los carbones activos, en los que sus propiedades dependen de la porosidad intra-particular, en los negros de carbono, dependen de las distancias inter-particulares.

3.3 Carbonos Sintéticos Mesoporosos. CSM

Como se ha visto, tanto los Carbones Activos como los Negros de Carbono se obtienen mediante el reagrupamiento de los átomos de carbono presentes en una materia prima. En este apartado describiremos Carbonos Sintéticos, es decir materiales de carbono formados por macromoléculas no poliméricas sintetizadas a partir de moléculas más simples. Este proceso sintético permite diseñar en mayor medida sus características y propiedades. Los CSM se desarrollaron para cubrir aplicaciones que no cubrían adecuadamente los CA y los NC. Una de estas aplicaciones es su utilización como soportes de catalizadores, lo que requería una textura predominantemente mesoporosa que facilitase los procesos de transferencia de masa y una química superficial que pudiese modificarse con facilidad.

Posteriormente, con objeto de utilizar los catalizadores en dispositivos y reacciones de naturaleza electroquímica, se hizo necesario dotarles también de conductividad eléctrica. Esta propiedad no solo depende de la estructura gráfica del material a nivel molecular sino que también depende, y en gran medida, del grado de entrecruzamiento de la red de agregados que se forma. Distinguiremos por ello dos grandes familias: Los CSM Globulares, en los que las unidades de la red son esferoidales y los CSM Filamentosos en las que son filamentosas. En este segundo caso, se favorece el entrecruzamiento en la estructura reticular y, por tanto, su conductividad eléctrica es mayor. Hay que hacer notar, no obstante, que la conductividad eléctrica de ambos tipos de CSM puede mejorarse posteriormente mediante los tratamientos de grafitización adecuados. Entre los primeros destacan los Xerogeles de Carbono, CXG, y los Carbonos Ordenados Mesoporosos, OMC, y entre los segundos las Nano-Fibras, CNF.

3.3.1 Xerogeles de Carbono. CXG

Los Xerogeles de Carbono están formados por nanopartículas esferoidales interconectadas, que dan lugar a una estructura reticular. El proceso de síntesis es laborioso y se compone de cinco etapas [3]: i) Adición. En ella se mezclan las moléculas sencillas que darán lugar a las macromoléculas, junto con un catalizador de adición. Uno de los CXG más utilizado es el generado por par Resorcinol/Formaldehído, catalizado con carbonato sódico. En función de las proporciones entre estos tres componentes, se puede llegar a CXG con propiedades muy diversas. ii) Gelificación. La mezcla se deja durante un periodo de tiempo variable (24-120 h) a una temperatura controlada (25°C-85°C) para que se produzca la reacción de gelificación. Estos parámetros también afectan a las características del producto final. iii) Substitución del disolvente. En esta etapa, el agua se sustituye por acetona para favorecer el desarrollo de la porosidad (3 días). iv) Secado. El secado es una de las etapas más delicadas y de ella depende en gran medida la porosidad y la estabilidad del CXG. Pueden utilizarse distintos tiempos, temperaturas y presión. v) Carbonización. Finalmente, el producto seco se somete a carbonización a alta temperatura (800°C) en atmósfera inerte durante varias horas con objeto de darle resistencia química y dotarle de conductividad eléctrica.

Los CXG presentan una elevada porosidad (>80%), elevada Área superficial (100-800 m²g⁻¹), elevado volumen de poros (0,1-2,0 cm³g⁻¹) y una conductividad eléctrica, que si bien no es muy elevada, es adecuada para su utilización en electrocatalisis. Todas estas propiedades los convierten en materiales de altas prestaciones, si bien su escalado industrial es complicado, dado lo prolijo de su obtención por lo que su uso a nivel comercial es reducido.

3.3.2 Carbonos Ordenados Mesoporosos. OMC

Los Carbonos Mesoporosos Ordenados se denominan así por el elevado orden de su estructura porosa. Ello se consigue mediante el uso de un proceso de nano-moldeo inverso. El proceso es análogo al descrito para los CXG pero utilizando un nano-molde inorgánico, en general de sílice, sobre el que se impregna el precursor de carbono. Mediante la posterior eliminación de la sílice se obtiene un "negativo" del molde de sílice, que es el que realmente genera el ordenamiento poroso [4].

Los OMC tienen una elevada área superficial, elevado volumen de poros y una estructura mesoporosa altamente ordenada y reproducible, si bien tienen una baja conductividad eléctrica. Si se les somete a un proceso de grafitización a 1500°C, ésta aumenta considerablemente.

3.3.3 CSM Filamentosos. Nanofibras de Carbono. CNF

Los CSM filamentosos son carbonos mesoporosos en los que las unidades que forman la red macroscópica son de morfología filamentosa. Ello se consigue generalmente depositando de forma ordenada átomos de carbono procedentes de la descomposición del precursor de carbono sobre partículas metálicas, Ni, Fe, Co y Mo son los más utilizados, que actúan de catalizador de descomposición del promotor y de la ordenación de los átomos de carbono generados. Como precursores

de carbono los más utilizados son metano, etileno y acetileno. El proceso de obtención es muy versátil, de modo que en función del metal elegido como catalizador, el tamaño de la partícula, la temperatura, el precursor carbonoso y la atmósfera reactiva, podemos variar las características del material obtenido.

Las propiedades de las CNF vienen definidas esencialmente por el número de capas gráficas apiladas y por el ángulo que forman respecto al eje de la fibra. Cuando el ángulo es mayor que cero, las CNF se denominan "fishbone" mientras que si es cero, es decir, las capas son paralelas al eje, se denominan "parallel". En este último caso, a diferencia de las primeras, se genera un "hueco" interior, por lo que en muchas ocasiones se confunden con los "nanotubos".

Utilizando catalizadores de Ni, que son los más activos en la descomposición del precursor de carbono, el proceso puede llevarse a cabo a la temperatura de 600°C, a la cual las partículas de Ni conservan su morfología cúbica y se producen principalmente CNF fishbone. Si aumentamos la temperatura, la partícula se deforma y el ángulo de las capas disminuye, de modo que las fibras evolucionan hacia las paralelas, si bien se obtienen mezclas muy heterogéneas [5].

3. 4. Nanotubos de Carbono. CNT

No hay una definición precisa para los nanotubos de carbono. La forma más visual de describirlos, y que dio origen a su catalogación como forma alotrópica, es la de una capa gráfica enrollada alrededor de un eje paralelo a dicha capa. Ello genera un hueco interior, dándole aspecto de tubo, lo que dio origen a su nombre. Si solamente existe una capa gráfica, de denominan "Single Wall", SWCNT, mientras que si son varias, de se denominan "Multi Wall", MWCNT. Esta disposición de las capas gráficas les confiere extraordinarias propiedades tanto mecánicas como eléctricas, si bien hay que decir que las propiedades de un nanotubo son prácticamente imposibles de transferir a nivel macroscópico, lo que ha limitado enormemente su utilización como material y hoy en día puede decirse que no han cumplido con las grandes expectativas que despertaron en la década de los 90, cuando empezaron a conocerse y a estudiarse sus propiedades .

A la vista de lo anterior, se concluye que los MWCNT son, en cierto modo, una forma particular de CSM Filamentosos "parallel" en los que el número de capas es muy pequeño y por ello, el diámetro del hueco interior está próximo al de la pared exterior, lo que hace que la relación entre el diámetro externo y el interno sea próximo a uno, a diferencia de las fibras "parallel, en las que es bastante superior. Esta similitud entre las CNF y los CNT hizo que los métodos para la producción de CNT, que inicialmente se basaron en la exfoliación de grafito a muy alta temperatura mediante arco eléctrico, se aproximasen a los utilizados para producir CNF paralelas. Para ello se utilizan catalizadores de Fe-Mo, que pueden utilizarse a temperaturas más elevadas (750°C-800°C) sin deformación y atmósferas con baja concentración en el precursor de carbono, lo que mejora el crecimiento ordenado de las capas gráficas y por tanto la calidad del nanotubo obtenido [6]. Hay que hacer notar que mediante este

proceso se obtienen MWCNT, es decir, no puede utilizarse para producir SWCNT, que requieren de procedimientos específicos de difícil escalado. Dado que los MWCNT cubren adecuadamente las exigencias de muchas de las aplicaciones de estos materiales, en particular la carga de materiales compuestos y su uso para electrodos en aplicaciones electroquímicas, esta vía de producción es la única que se ha escalado a nivel industrial.

3.5 Grafenos

El Grafeno ha sido la última forma alotrópica del carbono en ser descubierta, ya que su existencia data oficialmente del año 2004, año en el que Andre Geim y Konstantin Novoselov profesor y alumno doctorado de la Universidad de Manchester aislaron las primeras muestras de grafeno a partir de grafito mediante un proceso de exfoliación mecánica, hecho por el que recibieron el Premio Nobel de Física en 2010. Geim y Novoselov extrajeron el grafeno de un trozo de grafito, como el que se encuentra en cualquier mina de lápiz, utilizando una cinta adhesiva que les permitió extraer una lámina de un solo átomo de carbono.

El grafeno se ha definido como el alótropo 2D del Carbono, ya que es en esencia una capa gráfica de grafito, que como ya hemos visto, tiene todos los átomos en un mismo plano, y que se conocía ya desde la década de 1930. El hecho de que se le considere una nueva forma alotrópica se debe a que Geim y Novoselov aislaron y caracterizar una de estas capas. El grafeno puro consistiría, por tanto, en capas gráficas suficientemente distantes unas de otras como para que no existiese interacción entre ellas. Estas capas gráficas aisladas tendrían propiedades extraordinarias:

- Movilidades de carga muy altas: $10^5 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (T_{amb})
- Alta conductividad térmica: $4000 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$
- Transparente: absorbe 2,3% luz visible
- Flexible
- Resistente: Módulo de Young =1TPa
- Impermeabilidad

Sin embargo, su propia naturaleza ha hecho imposible hasta el día de hoy disponer de cantidades utilizables de este material sin tenerlo soportado sobre otro, por lo que sus propiedades teóricas no han podido ser aprovechadas todavía. En la actualidad los grafenos se manejan en dos formas de presentación: "soportado" y "granel" y se están utilizando ya en diversas aplicaciones. Las dos formas de presentación mencionadas se derivan de las dos vías de producción que se utilizan:

- Deposición mediante CVD de átomos de carbono provenientes de la descomposición de un precursor sobre un soporte adecuado
- Exfoliación de las capas gráficas pre-existentes en materiales gráfiticos

La primera de las vías conduce a grafenos soportados y es análoga a la descrita para la formación de nanofibras, sin más que disponer las partículas metálicas que catalizan la descomposición del precursor en una sola capa. En la práctica lo que se utiliza es una lámina metálica muy fina, en general de Cu. No obstante, para su utilización en la mayoría de

las aplicaciones, esta capa grafénica debe ser transferida a otros soportes más adecuados, lo que se hace mediante las tecnologías denominadas "roll to roll", que en ocasiones requiere de varias etapas de transferencia hasta llegar al soporte deseado. Lo prolijo del proceso encarece enormemente el producto por lo que sólo se utiliza cuando se requieren grafenos muy puros para aplicaciones de alto valor añadido como se dan en los sectores de la electrónica, la fotónica y la optoelectrónica.

La segunda vía, denominada vía líquida o vía química, conduce a grafenos de mucha peor calidad, formando agregados granulares análogos a los descritos para los CSM, cuyas unidades consisten en nanodominios con unas pocas (<5) capas grafénicas, que presentan, además, defectos en la estructura hexagonal de carbonos. Como contrapartida, se pueden obtener con facilidad cantidades a escala comercial a unos precios competitivos con otros materiales de carbono.

La materia prima más utilizada como precursor es el grafito natural, si bien se ha descrito la utilización de nanofibras de carbono, [7], lo que abre un campo muy interesante desde el punto de vista del abastecimiento ya que el mercado del grafito natural está totalmente controlado por China e India. Además, dado que las CNF pueden obtenerse fácilmente a partir de metano, el cual, a su vez, puede obtenerse de forma renovable a partir de biomasa vía descomposición anaeróbica, se abre la posibilidad de producir grafenos de forma sostenible, lo que representa un gran valor añadido si, como se prevé, se utiliza de forma masiva en la producción de baterías de Ión Litio.

3.6 Carbonos Dopados

Se entiende por Carbonos Dopados, carbonos en los que se han introducido heteroátomos en la estructura grafénica. El heteroátomo más utilizado es el Nitrógeno, si bien también se han descrito carbonos dopados con S, P y B. El propósito del dopado es mejorar la actividad y durabilidad de los catalizadores, y, en último término, utilizarlos como catalizadores libres de metales del grupo del Platino, PGM en reacciones electrocatalíticas, en particular la Reacción de Reducción del Oxígeno, ORR y la Reacción de Evolución del Oxígeno, OER, que son las reacciones que tienen lugar en dispositivos electroquímicos de gran interés como son las Pilas de Combustible, los Electrolizadores PEM y las Baterías Metal-Aire [8]

3.7 Carbonos Compuestos

Como su nombre indica, son materiales compuestos por dos o más materiales de carbono los descritos. La finalidad de su síntesis es generar materiales que reúnan las propiedades de cada uno de sus componentes. Así, por ejemplo, un material compuesto por CXG y CNF, presenta la alta superficie y porosidad de los CXG y la elevada conductividad de las CNF [9]

3.8 Carbonos "decorados"

Estos materiales han sido los últimos en llegar al amplísimo repertorio de materiales de carbono por lo que ni siquiera se ha acuñado un término en español para su denominación, utilizándose la traducción literal del término inglés "decorated". Son carbonos

a los que se añade, mediante recubrimiento, deposición, etc, otro material no carbonoso con el objetivo de dotar al nuevo material de las propiedades de ambos componentes. Se han desarrollado principalmente para mejorar las propiedades de los carbonos que se utilizan en electrodos de baterías y supercondensadores, si bien se ha descrito su uso también como catalizadores. Algunos ejemplos son; C-Si, C-S, C-Oxidos Metálicos, C-Sulfuros Metálicos [10].

4. Conclusiones

Los materiales de carbono han mostrado ser uno de los materiales más capaces de proporcionar soluciones a los retos tecnológicos que han ido surgiendo en la Historia de la Humanidad. Su evolución y desarrollo ha sido paralelo a la aparición de nuevas necesidades que requerían nuevas propiedades. En la actualidad, la investigación en este campo es una de las más potentes, lo que permite prever un desarrollo aún mayor de los mismos en los próximos años, confirmando su presencia en campos tan diversos como la Industria Química, la Construcción, y las Aplicaciones Energéticas.

5. Referencias

- [1] <http://nanoprobes.aist-nt.com/apps/HOPG%20info.htm>
- [2] Introduction to Carbon Technologies. Harry Marsh; Edward Heinz; Francisco Rodriguez Reinoso. Publicaciones de la Universidad de Alicante. 1997. ISBN: 84-7908-317-4
- [3] Alegre C., Gálvez M.E., Moliner, R., Baglio V., Aricò A.S., Lázaro M.J. Towards an optimal synthesis route for the preparation of highly mesoporous carbon xerogel-supported Pt catalysts for the oxygen reduction reaction. *Applied Catalysis B: Environmental*. Volume 147, 5 April 2014, Pages 947-957
- [4] Lázaro M.J., Calvillo L., Bordejé E.G., Moliner R., Juan R., C.R. Ruiz C.R. functionalization of ordered mesoporous carbons synthesized with SBA-15 silica as template. *Microporous and Mesoporous Materials* Volume 103, Issues 1-3, 20 June 2007, Pages 158-165
- [5] de Llobet S., Pinilla J.L., Moliner R., Suelves I. Evolución con temperatura. Effect of the synthesis conditions of Ni/Al₂O₃ catalysts on the biogas decomposition to produce H₂-rich gas and carbon nanofibers. *Applied Catalysis. B, Environmental*. 2015, 165, 457-465
- [6] Torres D., Pinilla J.L., Lázaro M. J., Moliner R., Suelves I. Hydrogen and multiwall carbon nanotubes production by catalytic decomposition of methane: Thermogravimetric analysis and scaling-up of Fe-Mo catalysts. *International Journal of Hydrogen Energy*. Volume 39, Issue 8, 6 March 2014, Pages 3698-3709
- [7] Torres, D., Pinilla, J.L., Moliner, R., Suelves, I. On the oxidation degree of few-layer graphene oxide sheets obtained from chemically oxidized multiwall carbon nanotubes. *Carbon* 2015. 81 (1), pp. 405-417
- [8] Alegre C, Sebastián D., Gálvez M.E., Moliner R., Lázaro M.J. Sulfurized carbon xerogels as Pt support with enhanced activity for fuel cell applications. *Applied Catalysis B: Environmental*. Volume 192, September 05, 2016, Pages 260-267
- [9] Sebastián D., Alegre C., Gálvez M.E., Moliner R., Lázaro M.J., Aricò A.S., Baglio V. Towards new generation fuel cell electrocatalysts based on xerogel-nanofiber carbon composites. *J. Mater. Chem. A*, 2014, 2, 13713-13722. DOI: 10.1039/C4TA02108H
- [10] Pinilla J.L., Purón H., Torres D., de Llobet S., Moliner R., Suelves I., Millán M. Carbon nanofibres coated with Ni decorated MoS₂ nanosheets as catalyst for vacuum residue hydroprocessing. *Applied Catalysis B: Environmental*, 148-149 (2014) 357 - 365.

El grafeno: química y aplicaciones

Chemistry and applications of graphene

E. Muñoz*

*Instituto de Carboquímica ICB-CSIC, Miguel Luesma Castán 4, 50018 Zaragoza, España**Corresponding author: edgar@icb.csic.es

Resumen

Las propiedades estructurales y físicas únicas y extraordinarias del grafeno, así como su rica química justifican el interés que ha despertado este material tanto a nivel de ciencia básica como para el desarrollo de nuevos dispositivos y productos basados en ellos. En este artículo se aborda además la investigación en química del grafeno que se está realizando en el Instituto de Carboquímica ICB-CSIC.

Abstract

The unique and outstanding structural and physical properties of graphene and its versatile chemistry have boosted both fundamental and applied research toward the development of graphene-based devices and products. An overview of the research on the chemistry of graphene conducted at the Instituto de Carboquímica ICB-CSIC is also here presented.

1. El grafeno: química y aplicaciones

El grafeno ha conseguido que continúe, con mayor ímpetu si cabe, la fascinación en las nuevas formas alotrópicas de carbono que se iniciara con el descubrimiento de los fullerenos y de los nanotubos de carbono a finales del siglo XX. En el año 2011 el Boletín del Grupo Español del Carbón publicó un estupendo monográfico sobre el grafeno [1] coincidiendo con la concesión del premio Nobel de Física a los investigadores que consiguieron aislarlo y realizar estudios pioneros de caracterización de sus propiedades singulares de transporte electrónico [2]. El grafeno es un material bidimensional en el que los átomos de carbono se encuentran unidos por medio de enlaces sp^2 , y que constituye la estructura básica de un gran número de materiales de carbono, como por ejemplo el grafito, los nanotubos de carbono, los fullerenos, las fibras de carbono, y otros materiales que presenten un grado variable de grafitización, por ello es llamativo que sólo recientemente se haya conseguido aislar y estudiar las capas individuales de grafeno. El grafeno no sólo posee propiedades de transporte electrónico singulares, también proporciona excepcionales propiedades de transporte térmico, mecánicas, y es un material transparente e impermeable [3]. La nanociencia está en gran medida basada en fenómenos químico-físicos de superficie y, en ese sentido, por su carácter bidimensional y espesor monoatómico, el grafeno es un paradigma de un sistema que, básicamente, es superficie. La gran actividad investigadora alrededor del grafeno ha propulsado además el interés en otros materiales bidimensionales inorgánicos producidos por exfoliación, tales como el BN o los dicalcogenuros como por ejemplo MoS_2 , $MoSe_2$, o WS_2 , cuyas propiedades físicas varían en función de su composición química [4].

Las propiedades únicas y singulares del grafeno permiten que sea un material excepcional para

aplicaciones en nanoelectrónica y dispositivos electrónicos flexibles, células solares, pantallas táctiles, sistemas de almacenamiento de energía, sensores resistivos de gases, absorbentes saturables para la generación de pulsos láser ultracortos, o como sustrato para SERS [5,6]. El dopado del grafeno con heteroátomos abre nuevas posibilidades en electrónica (modulado de las propiedades de transporte electrónico [7]) y en catálisis (para sustituir a los metales preciosos [8]). El enorme potencial del grafeno ha atraído la atención del mundo empresarial y, de hecho, empresas españolas como Graphenea, Avanzare o Graph Nanotech están muy bien posicionadas en el mercado internacional del grafeno. Ya existen en el mercado distintos productos basados en el grafeno: baterías (en los que pequeños contenidos en grafeno aumentan la potencia de carga y descarga y la durabilidad de las baterías, sustituyendo así a otros tipos de aditivos conductores), materiales compuestos basados en grafeno modificado químicamente para mejorar las propiedades mecánicas de resinas epoxi, biosensores para aplicaciones en biomedicina y sensores de presión para la industria aeroespacial, supercondensadores, transistores, tintas conductoras para electrónica flexible así como para la fabricación de capas de altas prestaciones mecánicas y de conductividad eléctricas; recubrimientos anticorrosión, y en artículos de deporte tales como bicicletas, raquetas o zapatillas. Como prueba del interés del grafeno como material estratégico de futuro, indicar que el Graphene Flagship ha recibido por parte de la Unión Europea una dotación económica sin precedentes para liderar internacionalmente la investigación en ciencia básica y aplicada en este material [9].

El grafeno posee una elevada estabilidad química y es capaz a la vez de proporcionar una química muy rica y versátil. Así, se ha logrado la funcionalización covalente de grafeno en reacciones de Diels-Alder [10,11], así como como por medio del empleo de sales de diazonio [12]. La reactividad química e interacciones moleculares están aún más favorecidas en el caso del óxido de grafeno, por la presencia de grupos funcionales oxigenados en su estructura y su elevada solubilidad en agua [13], lo que permite por ejemplo su empleo con éxito en aplicaciones biomédicas, por ejemplo en el transporte y liberación controlada de fármacos [14,15].

En el Instituto de Carboquímica ICB-CSIC varios grupos (el Grupo de Nanoestructuras de Carbono y Nanotecnología, el Grupo de Conversión de Combustibles Fósiles, el Grupo de Materiales Estructurados para Aplicaciones Catalíticas y el Grupo de Nanoquímica) realizan una investigación de vanguardia en el campo del grafeno, sobre todo en lo referente a su química. Así, Vallés y col. describieron por primera vez la preparación

de un complejo de transferencia de carga en fase sólida de elevada solubilidad en agua por reducción simultánea de óxido de grafeno y polianilina que presenta interacciones donador-aceptor en la interfase de ambos componentes de forma que el óxido de grafeno reducido actuaría de dopante de la polianilina haciendo la función de aceptor de electrones de la polianilina en su fase de leucoemeraldina y de contraión de la sal de emeraldina [16]. Hernández y col. han publicado el empleo eficaz de películas de óxido de grafeno reducido como transductores para electrodos selectivos de iones en la detección de Ca^{2+} , cuyas prestaciones son mejores que las proporcionadas por sistemas basados en polímeros conductores o nanotubos de carbono [17]. El Grupo de Nanoquímica, en colaboración con el Instituto de Tecnologías Físicas y de la Información ITEFI-CSIC ha empleado con éxito películas de óxido de grafeno como elemento sensor en sensores SAW de ondas Love para la detección de simulantes de armas químicas [18]. Por otro lado, el Grupo de Nanoestructuras de Carbono y Nanotecnología ha publicado el efecto de distintos procesos de reducción (química o térmica) en la estructura y conductividad eléctrica de películas ("papeles") de óxido de grafeno fabricadas por filtración [19]. Este grupo también ha publicado cómo las propiedades mecánicas de estos papeles se pueden mejorar por medio de la funcionalización covalente del óxido de grafeno con polivinil alcohol (PVA) [20].

El Grupo de Conversión de Combustibles Fósiles ha publicado procesos de producción de nanocintas ("nanoribbons") y películas de grafeno a partir de la oxidación de nanotubos de carbono multicapa, que da lugar a la formación de grupos funcionales oxigenados reactivos [21]. Hernández-Ferrery y col. han investigado cómo materiales híbridos de nanocintas de grafeno y nanotubos de carbono multicapa de elevada área electroactiva pueden actuar como electrodos eficaces para la reducción de H_2O_2 , por lo que son prometedores para aplicaciones en (bio) sensores, electrocatalisis y supercondensadores [22]. Por otro lado, González-Domínguez y col. han investigado la funcionalización covalente con L-tirosina y poli L-tirosina de nanocintas de grafeno, pudiéndose este estudio extender a la preparación de híbridos de óxido de grafeno con otros tipos de biomoléculas [23]. Núñez y col. han demostrado cómo el óxido de grafeno es un excelente soporte para la deposición y crecimiento de hidroxiapatita, lo cual es muy prometedor para aplicaciones en implantes óseos y en "tissue engineering" [24]. En el Instituto de Carboquímica ICB-CSIC se ha demostrado que el óxido de grafeno es un soporte eficaz para catalizadores, de forma que híbridos de Au/óxido de grafeno y Pd/óxido de grafeno reducido han demostrado ser catalizadores muy eficientes respectivamente para la hidroaminación de alquinos [25] y para la reacción de hidrogenación en condiciones suaves [26].

2. Conclusiones

El grafeno es un material excepcional, con propiedades estructurales y químico-físicas singulares, que lo hacen muy prometedor para un buen número de aplicaciones. Al igual que en el caso de los nanotubos de carbono, éstas sin embargo sólo se harán realidad en la forma de productos

comerciales con impacto real en el mercado cuando se logre su producción e integración/manipulación en dispositivos de una manera económicamente competitiva al punto que pueda reemplazar a las tecnologías ya implantadas. Se prevé en los próximos años una importante actividad investigadora en estos materiales basados en el grafeno así como en otros sistemas bidimensionales.

3. Referencias

- [1] Boletín del Grupo Español del Carbón, marzo 2011 (19).
- [2] Novoselov KS, Geim AK, Morozov SV, Jiang D, Zhang Y, Dubonos SV, Grigorieva IV, Firsov AA. Science 2004; 306(5696):666-669.
- [3] Guinea, F. El grafeno y sus propiedades especiales. Boletín del Grupo Español del Carbón, marzo 2011 (19):3-6.
- [4] Coleman JN, Lotya M, O'Neill A, Bergin SD, King PJ, y col. Two-dimensional nanosheets produced by liquid exfoliation of layered materials. Science 2011; 331(6017):568-571.
- [5] Things you could do with graphene. Nature Nanotech. 2014; 9(10):737-747.
- [6] Ferrari AC, Bonaccorso F, Fal'ko V, Novoselov KS, Roche S, y col. Nanoscale 2015; 7(11):4598-4810.
- [7] Wei D, Liu Y, Wang Y, Zhang H, Huang L, Yu G. Synthesis of N-doped graphene by chemical vapor deposition and its electrical properties. Nano Lett. 2009; 9(5):1752-1758.
- [8] Qu L, Liu Y, Baek JB, Dai L. Nitrogen-doped graphene as efficient metal-free electrocatalyst for oxygen reduction in fuel cells. ACS Nano 2010; 4(3):1321-1326.
- [9] www.graphene-flagship.eu
- [10] Sartar S, Bekyarova E, Haddon RC. Chemistry at the Dirac point: Diels-Alder reactivity of graphene. Acc. Chem. Res. 2012; 45(4):673-682.
- [11] Bekyarova E, Sarkar S, Wang F, Itkis ME, Kalina I, Tian X, Haddon RC. Effect of covalent chemistry on the electronic structure and properties of carbon nanotubes and graphene. Acc. Chem. Res. 2013; 46(1):65-76.
- [12] Paulus GLC, Wang QH, Strano MS. Covalent electron transfer chemistry of graphene with diazonium salts. Acc. Chem. Res. 2013; 46(1):160-170.
- [13] Dreyer DR, Park S, Bielawski CW, Ruoff RS. The chemistry of graphene oxide. Chem. Soc. Rev. 2010; 39:228-240.
- [14] Yang X, Zhang X, Liu Z, Ma Y, Huang Y, Chen Y. High-efficiency loading and controlled release of doxorubicin hydrochloride (DXR) on graphene oxide. J. Phys. Chem. C 2008; 112:17554-17558.
- [15] Bao H, Pan Y, Ping Y, Sahoo NG, Wu T, Li L; Li J, Gan L.H.; Chitosan-functionalized graphene oxide as a nanocarrier for drug and gene delivery. Small 2011; 7(11):1569-1578.
- [16] Vallés C, Jiménez P, Muñoz E, Benito AM, Maser WK. Simultaneous reduction of graphene oxide and polyaniline: doping-assisted formation of a solid-state charge-transfer complex. J. Phys. Chem. C 2011; 115(21):10468-10474.
- [17] Hernández R, Riu J, Bobacka J, Vallés C, Jiménez P, Benito AM, Maser WK, Rius FX. Reduced graphene oxide films as solid transducers in potentiometric all-solid-state ion-selective electrodes. J. Phys. Chem. C 2012; 116(42):22570-22578.
- [18] Sayago I, Matatagui D, Fernández MJ, Fontecha JL, Jurewicz I, Garriga R, Muñoz E. Graphene oxide as sensitive layer in Love-wave acoustic wave sensors for the detection of chemical warfare agent simulants. Talanta

2016; 148:393-400.

[19] Vallés C, Nuñez JD, Benito AM, Maser WK. Flexible conductive graphene paper obtained by direct and gentle annealing of graphene oxide paper. *Carbon* 2012; 50(3):835-844.

[20] Cano M, Khan U, Sainsbury T, O'Neill A, Wang ZM, McGovern IT, Maser WK, Benito AM, Coleman JN. Improving the mechanical properties of graphene oxide based materials by covalent attachment of polymer chains. *Carbon* 2013; 52:363-371.

[21] Torres D, Pinilla JL, Moliner R, Suelves I. On the oxidation degree of few-layer graphene oxide sheets obtained from chemically oxidized multiwall carbon nanotubes. *Carbon* 2015; 81:405-417.

[22] Hernández-Ferrer J, Laporta P, Gutiérrez F, Rubianes MD, Rivas G, Martínez MT. Multi-walled carbon nanotube/graphene nanoribbons hybrid materials with superior electrochemical performance. *Electrochem. Comm.* 2014; 39:26-29.

[23] González-Domínguez JM, Gutiérrez FA, Hernández-Ferrer J, Anson-Casaos A, Rubianes MD, Rivas G, Martínez MT. Peptide-based biomaterials. Linking L-tyrosine and poly L-tyrosine to graphene oxide nanoribbons. *J. Mater. Chem. B* 2015; 3(18):3870-3884.

[24] Núñez JD, Benito AM, González R; Aragón J, Arenal R, Maser WK. Integration and bioactivity of hydroxyapatite grown on carbon nanotubes and graphene oxide. *Carbon* 2014; 79:590-604.

[25] Seral-Ascaso A, Luquin A, Lázaro MJ, de la Fuente GF, Laguna M, Muñoz E. Synthesis and application of gold-carbon hybrids as catalysts for the hydroamination of alkynes. *Appl. Catal. A* 2013; 456:88-95.

[26] Cano M, Benito AM, Urriolabeitia EP, Arenal R, Maser WK. Reduced graphene oxide: firm support for catalytically active palladium nanoparticles and game changer in selective hydrogenation reactions. *Nanoscale* 2013; 5(21):10189-10193.

Fotocatálisis: nanomateriales para combatir la contaminación y obtener energía

Photocatalysis: nanomaterials for pollution abatement and energy production

M. Faraldos Izquierdo

Instituto de Catálisis y Petroleoquímica (ICP- CSIC).

Resumen: El proceso fotocatalítico, basado en la generación, separación y migración de pares electrón-hueco cuando se irradia un semiconductor, tiene múltiples aplicaciones para tratamientos de descontaminación del medio ambiente (aguas, aire urbano, suelos), síntesis de compuestos de alto valor añadido u obtención de energía mediante celdas solares. Todo ello de forma sostenible al utilizar la radiación solar.

Abstract: The photocatalytic process, based on the electron-hole pairs generation, separation and migration when a semiconductor is irradiated, has multiple sustainable applications for environmental (water, urban air, soil) depollution treatment, synthesis of added-value compounds or energy production, using solar radiation.

1. Fotocatálisis

El proceso fotocatalítico heterogéneo está basado en la excitación de un sólido (fotocatalizador), normalmente un semiconductor de banda ancha como el TiO_2 , mediante la irradiación con luz de una energía igual o superior a su *band-gap*, produciendo la transición de un electrón de la banda de valencia (BV) a la banda de conducción (BC) y formando pares electrón-hueco (e^-/h^+). Estos pares

e^-/h^+ fotogenerados pueden migrar a la superficie del catalizador y reaccionar con especies adsorbidas o próximas a la superficie, pero también pueden sufrir procesos de recombinación, que disminuirían la eficiencia de la reacción fotocatalítica. Los huecos (h^+) formados en la banda de valencia del semiconductor, pueden reaccionar con especies dadoras de electrones, como son las moléculas de agua adsorbidas, generando radicales hidroxilo ($\cdot\text{OH}$), muy reactivos, capaces de degradar la materia orgánica. Mientras que los electrones pueden reaccionar con especies aceptoras de electrones, como el O_2 , dando lugar a radicales $\text{O}_2^{\cdot-}$ [1].

Con el fin de minimizar los procesos de recombinación e incrementar al máximo el aprovechamiento de la radiación incidente, sobre todo cuando se trata de luz solar, uno de los principales retos actuales es el desarrollo de materiales fotocatalíticos nuevos o modificados (dopajes aniónico y/o catiónico, compósitos, deposición de nanopartículas metálicas, acoplamiento de semiconductores, etc.) que mejoren su eficiencia operando con un mayor intervalo de longitudes de onda.

Las aplicaciones de la fotocatalisis heterogénea se extienden desde la descontaminación de aguas,

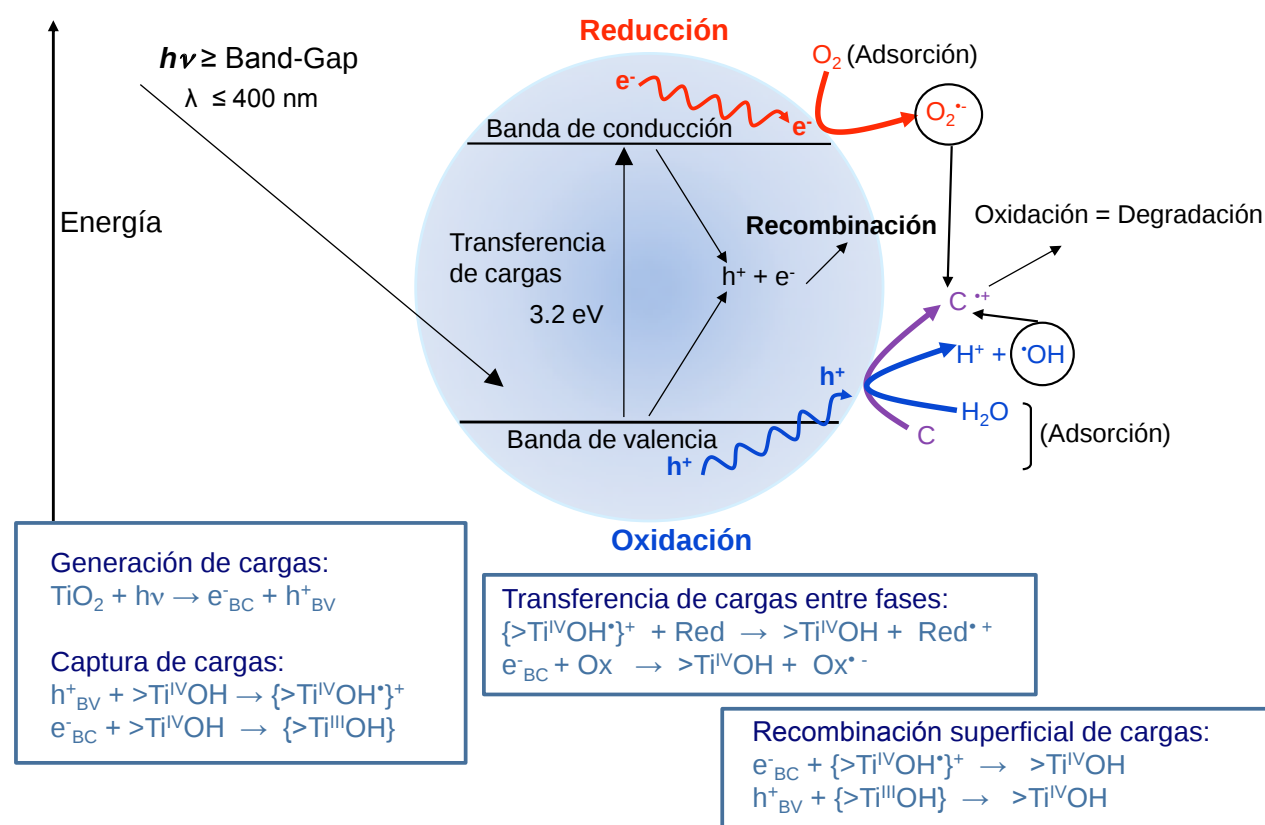


Figura 1. Esquema del proceso fotocatalítico en una partícula de semiconductor

Figure 1. Scheme of photocatalytic process in a semiconductor particle

purificación de aire interior, efecto biocida-fungicida-bactericida, hasta descontaminación de aire urbano, propiedades autolimpiantes.

2. Tratamiento fotocatalítico para la eliminación de contaminantes orgánicos en efluentes acuosos.

La conversión durante el proceso fotocatalítico depende de muchas variables propias del catalizador (superficie específica, punto isoeléctrico, propiedades ópticas, tamaño de partícula hidrodinámico, etc.) o del proceso (optimización de concentración de catalizador, pH, caudal de oxidante, carga inicial de contaminante, etc.) que es necesario optimizar, y frecuentemente resulta específico del sistema que se estudia [2][3].

El estudio de los sistemas catalíticos implica determinar el proceso por el que se produce la fotooxidación: mecanismo directo, por transferencia directa de los huecos fotogenerados o indirecto, mediante la formación de radicales hidroxilo. Mientras que el mecanismo directo requiere, en general, de una fuerte adsorción del contaminante a la superficie del catalizador y presenta, generalmente, una cinética de primer orden, el mecanismo indirecto no precisa de adsorción, una presencia del contaminante en la interfase próxima a la superficie del catalizador parece ser suficiente, y presenta una cinética de orden cero a partir de moderadas cargas de TOC.

El tratamiento de efluentes naturales puede modificar el comportamiento del sistema fotocatalítico debido a la presencia fundamentalmente de iones en el medio de reacción, que originan cambios del pH, fuerza iónica, equilibrios de adsorción-desorción de contaminantes, agregación del fotocatalizador, etc. [4].

La aplicación tecnológica de la fotocatalisis heterogénea al tratamiento de efluentes acuosos contaminados se ha visto retraída por la etapa de recuperación del catalizador para su utilización en ciclos sucesivos. Si bien, una buena dispersión del fotocatalizador en el medio acuoso garantiza un óptimo aprovechamiento de la radiación solar incidente, un material fácilmente recuperable y reusable favorece la reducción de costes asociados a la utilización en escala real. Por este motivo se trabaja activamente en el desarrollo de sistemas fotocatalíticos inmovilizados en diferentes soportes sin que presenten pérdida de actividad en la fotodegradación de contaminantes, pero hasta la actualidad no se ha conseguido soportar fotocatalizadores manteniendo una eficacia y durabilidad suficiente.

3. Tratamiento fotocatalítico para reducir la contaminación ambiental

La contaminación ambiental se concentra en las zonas urbanas de grandes ciudades, caracterizándose por la presencia de NOx, SOx, CO₂, VOC's, partículas en suspensión, etc. y en los entornos cerrados, donde pueden encontrarse compuestos químicos, biológicos, patógenos, etc. En ambos casos la aplicación de recubrimientos fotocatalíticos sobre las distintas infraestructuras urbanas puede ayudar a reducir las concentraciones de materias contaminantes complementada con la acción biocida, mitigando el efecto de estas sustancias nocivas para la salud humana [5][6].

Existen diferentes formas de incorporación del fotocatalizador (mezclas físicas con el material base, aplicación de una capa superficial, percolación de lechadas fotocatalíticas, *sprays* fotocatalíticos

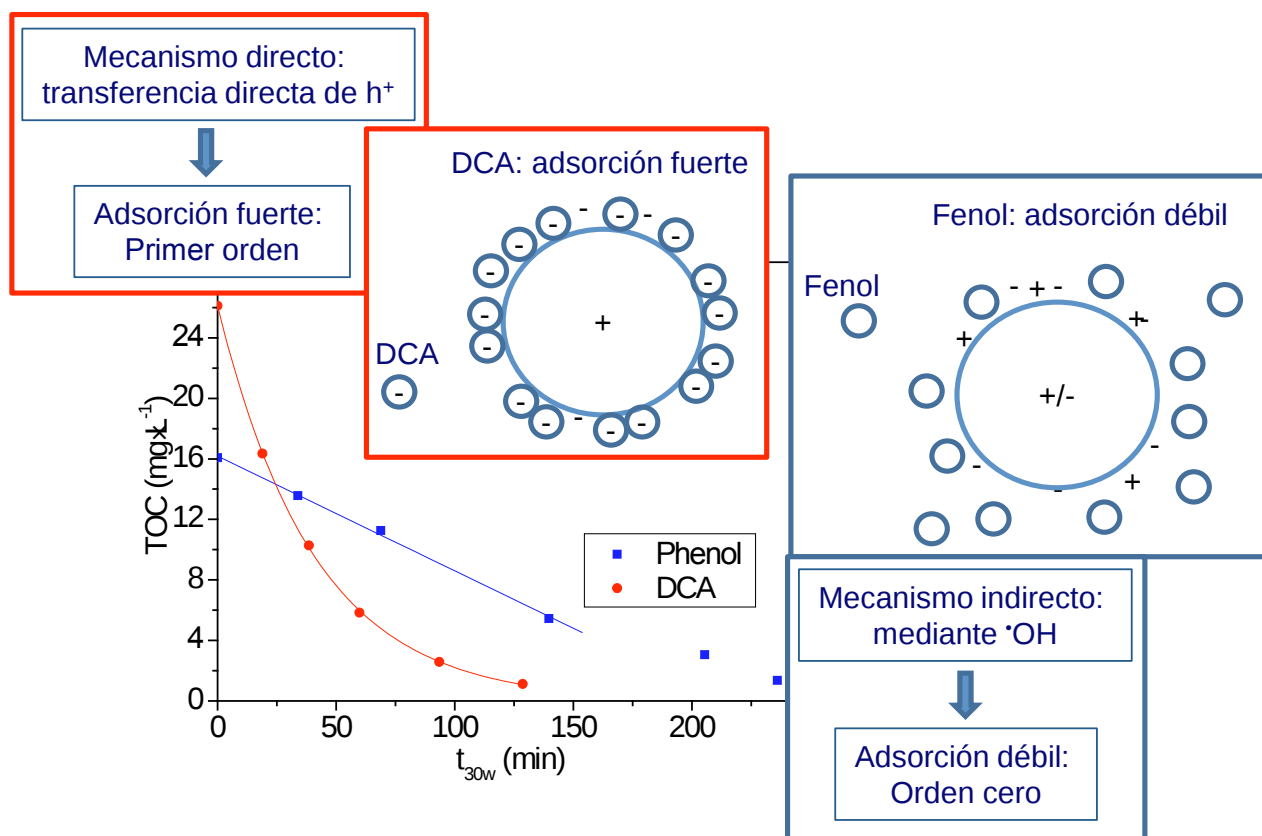


Figura 2. Características del mecanismo directo e indirecto en fotocatalisis
Figure 2. Characteristics of direct and indirect mechanism on photocatalysis

sobre superficies, *dip-coating*, *PVD-coating*, etc.) con el fin de conseguir un recubrimiento homogéneo, pero sobre todo bien adherido al soporte (pavimento, pintura, azulejo, baldosa, cubiertas, tejidos, polímeros, vidrio, superficies metálicas, conductos de aire acondicionado, etc.). La radiación viene proporcionada por el sol cuando las aplicaciones son en exterior o lámparas de radiación adecuada, generalmente UVA, cuando se trata de usos en interior.

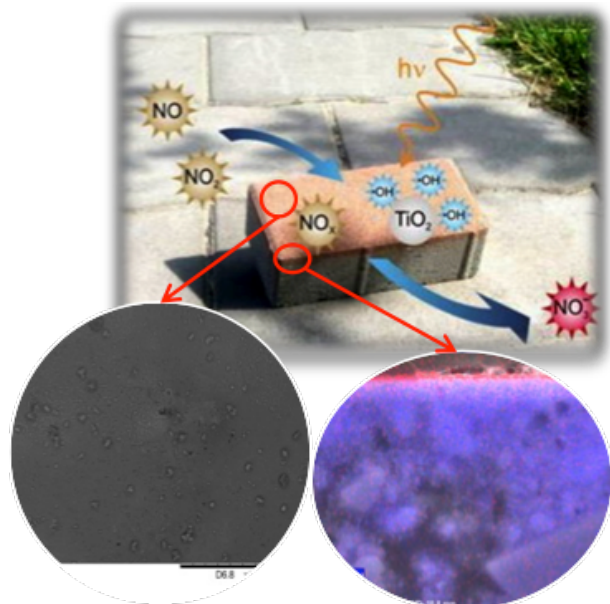


Figura 3. Recubrimiento fotocatalítico en infraestructuras urbanas
Figure 3. Photocatalytic coating in urban infrastructures

Además de las propiedades descontaminantes y desinfectantes de los recubrimientos fotocatalíticos presentan la característica de mantenerse limpios durante períodos de tiempo prolongados al evitar la adherencia de las partículas de suciedad en su superficie o degradarla [7]. Debido a sus múltiples propiedades, estos recubrimientos están adquiriendo relevancia socio-económica al asociarse a productos de calidad, con fácil mantenimiento y alto valor añadido, por lo que comienzan a aprobarse nuevas normativas administrativas para fomentar su aplicación en la licitación de futuros proyectos en infraestructuras urbanas.

4. Celdas fotocatalíticas para obtención de energía

La exploración de fuentes de energía alternativas ha encontrado en la energía solar un gran potencial todavía poco explotado. Actualmente se aplican con éxito las células fotovoltaicas basadas en silicio para transformar energía solar en electricidad, que, con un 40% aproximadamente de eficiencia, parecen haber alcanzado su límite de madurez. La búsqueda de alternativas más eficientes, económicas, versátiles y duraderas, actualmente apuesta por una tecnología basada en generaciones emergentes de celdas solares con diferentes composiciones [8][9], que ha llevado a desarrollar celdas flexibles que incorporan grafeno, óxido de titanio, perovskitas orgánicas y polímeros conductores siguiendo el esquema de la figura, que, aunque todavía no ha alcanzado la eficiencia de las células solares comercializadas, el incremento obtenido desde su primer desarrollo ha sido tan espectacular (> 20% en 2015) que no se duda de su éxito futuro.

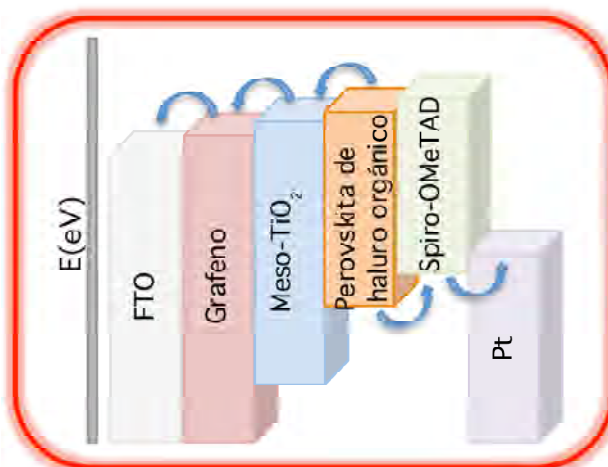


Figura 4. Esquema de una celda solar de nueva generación
Figure 4. Scheme of a new generation solar cell

5. Bibliografía

- [1] Ashimoto KH, Rie HI, Fujishima A. TiO₂ Photocatalysis: A Historical Overview and Future Prospects. *Japanese Journal of Applied Physics* 2005;44(12):8269–8285
- [2] Ryu J, Choi W. Substrate-Specific Photocatalytic Activities of TiO₂ and Multiactivity test for water treatment application. *Environ. Sci. Technol.* 2008;42:194-300
- [3] Prieto-Mahoney OO, Murakami N, Ahe R, Ohtani B. Correlation between photocatalytic activities and structural and physical properties of Titanium (IV) oxide powders. *Chemistry Letters* 2009;38(3):238-239
- [4] Carbajo J, García-Muñoz P, Tolosana-Moranchel A, Faraldos M, Bahamonde A. Effect of water composition on the photocatalytic removal of pesticides with different TiO₂ catalysts. *Environ Sci Pollut Res* 2014;21:12233–12240
- [5] Chen J, Poon CS. Photocatalytic construction and building materials: From fundamentals to Applications. *Building and Environment* 2009;44:1899–1906
- [6] Wang S, Ang HM, Tade MO. Volatile organic compounds in indoor environment and photocatalytic oxidation: State of the art. *Environment International* 2007;33:694–705
- [7] Mendoza C, Valle A, Castellote M, Bahamonde A, Faraldos M. TiO₂ and TiO₂-SiO₂ coated cement: Comparison of mechanic and photocatalytic properties. *Appl. Catal. B: Environmental* 2015;178:155-164
- [8] Peter LM. The Gratzel Cell: Where Next? *J. Phys. Chem. Lett.* 2011;2:1861–1867
- [9] Hagfeldt A, Boschloo G, Sun L, Kloo L, Pettersson H. Dye-Sensitized Solar Cells. *Chem. Rev.* 2010; 110:6595–6663

Electrocatalizadores para pilas de combustible de membrana polimérica

Electrocatalysts for polymer membrane fuel cells

M.V. Martínez Huerta

Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, CSIC, calle Marie Curie 2, 28049 Madrid.

*Corresponding author: mmartinez@icp.csic.es

Resumen

Las pilas de combustible de membrana polimérica (PEMFC) representan unas de las tecnologías claves para poder afrontar dos grandes dificultades a los que se enfrenta nuestra sociedad actual, la escasez de energía y los problemas medioambientales. Durante los últimos años el desarrollo de esta tecnología ha sido extraordinario, tanto es así, que ya no es un tópico la idea de que algún día puedan reemplazar a los motores de combustión interna. Este extraordinario avance se debe, principalmente, a uno de los responsables directos de la eficiencia y la durabilidad de la pila PEMFC, el electrocatalizador. El gran progreso ocurrido en las últimas décadas en el campo de la nanotecnología ha abierto una nueva ventana de fenómenos que están ayudando a mejorar la actividad y la estabilidad de los electrocatalizadores a un menor coste.

Abstract

Polymer Electrolyte Fuel cells (PEMFC) represent one of the key enabling technologies to address two major challenges that our society faces today, the energy shortage and the environmental problems. In recent years the development of this technology has been remarkable, so that is not a topic the idea that one day PEMFC may replace internal combustion engines. This remarkable progress is mainly due to that directly responsible for the efficiency and durability of a PEMFC stack, the electrocatalyst. In the past decade, the advances of nanotechnology have opened new window of phenomena facilitating the enhancement of activity and stability of these materials at lower price.

1. Introducción

Una de las tecnologías de conversión de energía eficientes y no contaminantes que se encuentran más cerca de poder reemplazar a los motores de combustión interna es la de las pilas de combustible

[1]. Estos dispositivos permiten convertir la energía química almacenada en combustibles en energía eléctrica en presencia de un catalizador mediante un proceso electroquímico. Debido a esto, las pilas de combustible no están limitadas por el ciclo de Carnot, con lo que su eficiencia puede llegar a ser considerablemente más elevada que la de otros dispositivos. Las pilas de combustible fueron inventadas por William Robert Grove en 1839, aunque su aplicación práctica no se llevó a cabo hasta los años 60, cuando la NASA las empezó a utilizar para las expediciones aeroespaciales Gemini, Apollo y Space Shuttle [2].

Existen diferentes tipos de pilas de combustible dependiendo del tipo de electrolito utilizado, entre las que destacan las pilas de membrana polimérica (PEMFC) [3]. El polímero más utilizado en este tipo de pilas es el Nafion® (DuPont), un ionómero formado por una cadena de fluorocarbonos y ácido perfluorosulfónico, y que actúa como una membrana intercambiadora de protones. La gran ventaja de las PEMFC es que operan a baja temperatura, lo que las hace especialmente convenientes para aplicaciones como vehículos y otros dispositivos portátiles. Comúnmente, las PEMFC funcionan con hidrógeno como combustible anódico donde se oxida en presencia de un electrocatalizador, los protones generados atraviesan la membrana polimérica y se recombinan en el cátodo con el oxígeno para formar agua en presencia de otro electrocatalizador. La reacción se completa con la circulación de los electrones a través del circuito externo que realiza, de esta manera, el trabajo eléctrico. Un grupo particular dentro de las PEMFC son las pilas de combustible de alcohol directo (DAFC, de Direct Alcohol Fuel Cell). Las DAFC tienen la misma estructura que la PEMFC pero con la diferencia que utilizan alcoholes (metanol o etanol) como combustibles anódicos en lugar del hidrógeno (Fig. 1) [4]. Este tipo de dispositivos son

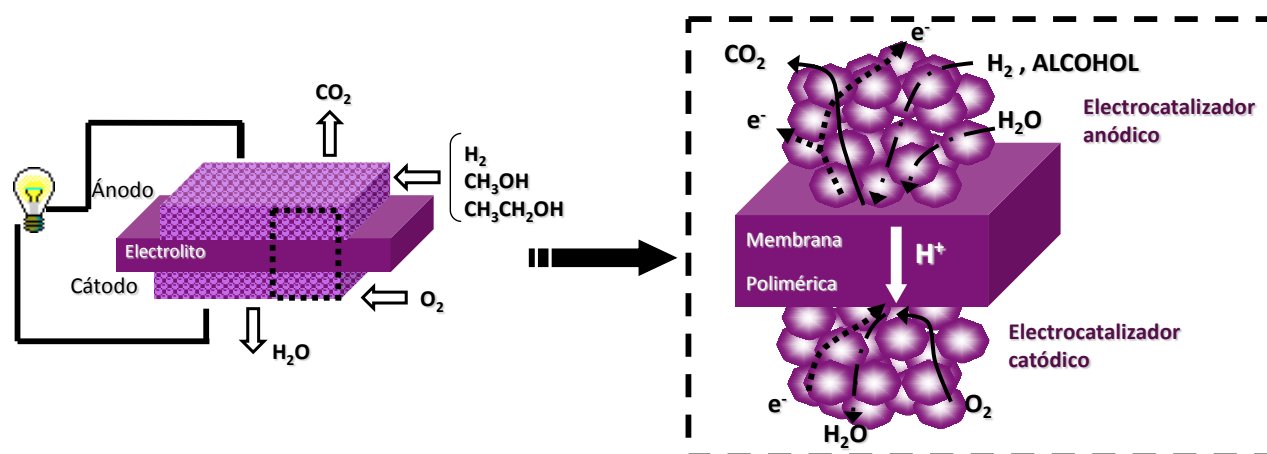


Figura 1. Esquema de dispositivos PEMFC y DAFC

Figure 1. Schematic diagram of PEMFC and DAFC devices

especialmente útiles para aplicaciones móviles, debido a que el estado líquido de los alcoholes facilita mucho su almacenamiento y distribución. Sin embargo, las DAFC tienen la desventaja que la cinética de oxidación de los alcoholes es más lenta, con lo que en se obtienen potencias menores que en las PEMFC. A pesar de los esfuerzos realizados tanto en ambientes académicos, como institucionales e industriales, la eficiencia y la durabilidad de los componentes claves de estos sistemas, los electrocatalizadores y las membranas, siguen siendo el foco de la investigación a nivel internacional [5].

2. El electrocatalizador

El electrocatalizador juega un papel crítico en el funcionamiento de una PEMFC. Un electrocatalizador debe proporcionar actividades intrínsecas altas en la oxidación electroquímica del combustible en el ánodo, si este es hidrógeno o alcohol (metanol, etanol), y en la reducción electroquímica del oxígeno (ORR) en el cátodo. Además, debe presentar elevada conductividad eléctrica, buen contacto físico y eléctrico con el ionómero, fácil accesibilidad de los reactantes y productos, y alta estabilidad en los ambientes altamente corrosivos del medio de trabajo. Para asegurar que una pila de combustible trabaja a su máxima potencia, ambas reacciones electroquímicas tienen que trabajar a potenciales tan cercanos como sea posible de sus potenciales termodinámicos [6]. Hasta el día de hoy, el mejor material catalítico que existe para que las reacciones electroquímicas de una PEMFC tengan lugar de forma eficiente es el platino. Sin embargo, el Pt es un material excesivamente caro debido a su baja abundancia, lo que incrementa el precio de los dispositivos y limita su aplicabilidad y su desarrollo. Por este motivo, es imprescindible encontrar estrategias para un máximo aprovechamiento de este material, disminuir su contenido o incluso eliminarlo del catalizador [7]. Teniendo en cuenta que las reacciones electrocatalíticas son procesos superficiales, el uso de nanopartículas como catalizadores permite obtener materiales con un gran número de átomos en la superficie y, por lo tanto, más centros activos aprovechables. Para obtener la máxima exposición de estas nanopartículas y para evitar que se aglomeren, perdiéndose mucha superficie accesible, es necesario el uso de soportes catalíticos que permitan una buena dispersión de las nanopartículas. Otra estrategia comúnmente utilizada es la combinación del Pt con otros metales u óxidos metálicos, bien en forma de aleaciones o estructuras binarias o ternarias, que aporten nuevos fenómenos que mejoren la estabilidad y actividad del Pt.

2.1 El soporte

Los soportes electrocatalíticos más utilizados hasta el momento están basados en carbón, debido a que son materiales con una elevada conductividad eléctrica y una alta área superficial [8]. En los últimos años se han ido desarrollando nuevos materiales carbonosos que optimizan las propiedades ya conocidas de los carbones, y mejoran uno de sus principales problemas, la baja estabilidad en condiciones de operación. Entre ellos destacan los nanotubos de carbono [9] o las nanofibras de carbono [10]. Pero sin duda, el más prometedor de todos ellos es el

grafeno debido a sus propiedades únicas. El grafeno es una lámina de carbono cuyo espesor puede ser de un solo átomo. Las propiedades electrónicas del grafeno son inusuales y, además, pueden modificarse externamente. Recientemente se está empezando a implementar su uso como soporte electrocatalítico en pilas PEMFC y DAFC [11].

2.2 El platino y sus combinaciones

La elección de los metales que podrán combinarse con el Pt dependerá del tipo de reacción electroquímica al que se verá sometido. Cuando se trata de oxidar al hidrógeno ($H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$) el mejor catalizador conocido hasta ahora es el Pt soportado sobre carbón. Sin embargo, la reacción de oxidación del metanol ($CH_3OH + H_2O \rightarrow CO_2 + 6H^+ + 6e^-$) es una reacción mucho más compleja debido al intercambio de seis electrones para obtener una oxidación completa a CO_2 . Además, existen caminos paralelos que pueden dar lugar a subproductos como el CO, el ácido fórmico y el formaldehído, que proporcionan menos electrones y que por lo tanto, disminuyen la eficiencia de la oxidación [12]. El Pt es uno de los mejores catalizadores porque es capaz de romper los enlaces C-H con cierta facilidad, pero necesita de otro metal oxofílico, principalmente el rutenio, capaz de disociar el agua a potenciales menores que el Pt y poder proporcionar los grupos OH necesarios para oxidar el los intermedios de reacción que quedan fuertemente absorbidos sobre la superficie del Pt (normalmente el CO), mediante lo que se conoce como mecanismo bifuncional [13]. La incorporación de un tercer metal puede facilitar todavía más la reacción de oxidación del metanol a la vez que descende el contenido de Pt [14]. La reacción de oxidación de etanol ($CH_3CH_2OH + 3H_2O \rightarrow 2CO_2 + 12H^+ + 12e^-$) mantiene ciertas analogías con la oxidación de etanol, pero con la complejidad añadida que para su completa oxidación a CO_2 mediante el intercambio de 12 electrones es necesaria la ruptura de un enlace C-C. En este caso nos encontramos con que la reacción produce subproductos como el acetaldehído o el ácido acético, disminuyendo considerablemente el número de electrones intercambiados a cuatro y dos electrones, respectivamente. Para la electrooxidación de etanol, el mejor co-catalizador es el estaño [15], aunque no parece lo suficientemente activo para la ruptura del enlace C-C. Una forma de mejorarlo es incorporando un tercer metal, en donde el rodio parece ser uno de los más prometedores [16]. Cuando la reacción electroquímica tiene lugar en el cátodo, el mejor electrocatalizador conocido para la reacción de reducción del oxígeno (ORR) ($O_2 + 4e^- + 4H^+ \rightarrow 2H_2O$) sigue siendo el Pt, además de ser uno de los pocos metales termodinámicamente estables a potenciales superiores a 0.9V en medio ácido. Sin embargo, la cinética de la ORR es muy lenta y compleja, lo que hace que sea la principal responsable de la pérdida de potencial de la pila PEMFC. En los últimos años se ha visto que aleaciones de Pt con otros metales como el níquel, cobalto o cobre, pueden mejorar considerablemente la cinética de la reacción [7]. Sin embargo, no son los suficientemente estables en el medio de operación, por lo que sigue siendo necesaria la búsqueda de nuevas fórmulas y estrategias para la preparación de electrocatalizadores catódicos más eficientes y duraderos.

2.3 La estabilidad

Uno de los principales problemas de las pilas de combustible es la baja estabilidad o degradación de los materiales que lo componen, lo que limita seriamente su eficiencia y funcionamiento [17]. Esta degradación puede venir dada por la disolución de las nanopartículas metálicas, y principalmente, por la corrosión del soporte carbonoso, que causa aglomeración y desprendimiento de las nanopartículas. Esta degradación ocurre de manera más extensa durante los procesos de encendido y apagado de los dispositivos electroquímicos.

3 Futuros desafíos

Para que las pilas de combustible PEMFC y DAFC puedan llegar producirse a gran escala, los investigadores se enfrentan actualmente a dos grandes desafíos: el aumento de la estabilidad de los materiales y la supresión de los metales nobles. Durante los últimos diez años, numerosos grupos de investigación han comenzado a estudiar nuevos soportes "libres de carbono" resistentes a la corrosión, entre los que destacan óxidos conductores, carburos y nitruros de metales de transición por sus prometedores resultados [6, 18]. Por otro lado, la utilización de pilas de combustible que operen con un electrolito alcalino puede ayudar a minimizar el problema de los metales nobles y de corrosión. Tanto las reacciones de ORR como de oxidación de H_2 y alcoholes están favorecidas en medio alcalino, con lo que se pueden obtener eficiencias más elevadas con materiales más económicos y resistentes, y con materiales "libres de platino" [19]. Unos de los avances más significativos de los últimos años han sido la posibilidad de utilizar sólo materiales basados en carbono para la ORR. La modificación o dopado de estos materiales con heteroátomos como el nitrógeno, boro, azufre o fósforo favorecen la reacción llegando incluso a valores cercanos a los de los catalizadores con Pt [8]. En este sentido, el desarrollo de nuevas membranas alcalinas que no sufran pérdidas de eficiencia debido a la carbonatación es fundamental para dar un nuevo impulso a la comercialización de las pilas de combustible.

4 Agradecimientos

This work was supported by the Spanish Government under the MINECO project ENE2014-52158-C2-1R (co-funded by FEDER).

5 Referencias

- [1] Gasteiger HA, Marković NM. Just a Dream—or Future Reality? *Science* 2009; 324: 48-49.
- [2] Vielstich W, Lamm A, Gasteiger HA. *Handbook of Fuel Cells-Fundamentals, Technology and Applications* 2003; Wiley: 302.
- [3] Carrette L, Friedrich KA, Stimming U. *Fuel Cells - Fundamentals and applications*. Fuel Cells 2001; 1: 5-39.
- [4] Aricò AS, Srinivasan R, Antonucci V. DMFCs: From fundamental aspects to technology development. *Fuel Cells* 2001; 1: 133-161.
- [5] Borup R, Meyers J, Pivovar B, Kim YS, Mukundan R, Garland N, Myers D, Wilson M, Garzon F, Wood D, Zelenay P, More K, Stroh K, Zawodzinski T, Boncella J, McGrath JE, Inaba M, Miyatake K, Hori M, Ota K, Ogumi Z, Miyata S, Nishikata A, Siroma Z, Uchimoto Y, Yasuda K, Kimijima K, Iwashita N. Scientific Aspects of Polymer Electrolyte Fuel Cell Durability and Degradation. *Chemical Reviews* 2007; 107: 3904-3951.
- [6] Martínez-Huerta MV, García G. Fabrication of electrocatalytic nanoparticles and applications to PEMFCs, in: D.Y.C. Leung, J. Xuan (Eds.) *Micro and Nano-Engineering of Fuel Cells*, CRC Press 2015, pp. 95-115.
- [7] Rabis A, Rodríguez P, Schmidt TJ. Electrocatalysis for Polymer Electrolyte Fuel Cells: Recent Achievements and Future Challenges. *ACS Catalysis* 2012; 2: 864-890.
- [8] Zhang J, Li H, Guo P, Ma H, Zhao XS. Rational design of graphitic carbon based nanostructures for advanced electrocatalysis. *Journal of Materials Chemistry A* 2016; 4: 8497-8511.
- [9] Sharma S, Pollet BG. Support materials for PEMFC and DMFC electrocatalysts: A review. *Journal of Power Sources* 2012; 208: 96-119.
- [10] Sebastián D, Calderón JC, González-Expósito JA, Pastor E, Martínez-Huerta MV, Suelves I, Moliner R, Lázaro MJ. Influence of carbon nanofiber properties as electrocatalyst support on the electrochemical performance for PEM fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy* 2010; 35: 9934-9942.
- [11] Liu M, Zhang R, Chen W. Graphene-supported nanoelectrocatalysts for fuel cells: Synthesis, properties, and applications. *Chemical Reviews* 2014; 114: 5117-5160.
- [12] Koper MTM, Lai SCS, Herrero E. Mechanism of the oxidation of carbon monoxide and small organic molecules at metal electrodes. *Fuel cell catalysis. A surface science approach*. 2009: 159-207.
- [13] Watanabe M, Motoo S. Electrocatalysis by ad-atoms: Part II. Enhancement of the oxidation of methanol on platinum by ruthenium ad-atoms. *J Electroanal Chem* 1975; 60: 267-273.
- [14] Martínez-Huerta MV, Rodríguez JL, Tsiouvaras N, Peña MA, Fierro JLG, Pastor E. Novel synthesis method of CO-tolerant PtRu-MoOx nanoparticles: structural characteristics and performance for methanol electrooxidation. *Chem. Mater.* 2008; 20: 4249-4259.
- [15] Antolini E. Catalysts for direct ethanol fuel cells. *J Power Sources* 2007; 170: 1-12.
- [16] Kowal A, Li M, Shao M, Sasaki K, Vukmirovic MB, Zhang J, Marinkovic NS, Liu P, Frenkel AI, Adzic RR. Ternary Pt/Rh/SnO₂ electrocatalysts for oxidizing ethanol to CO₂. *Nat Mater* 2009; 8: 325-330.
- [17] Dubau L, Castanheira L, Maillard F, Chatenet M, Lottin O, Maranzana G, Dillet J, Lamibrac A, Perrin J-C, Moukheiber E, ElKaddouri A, De Moor G, Bas C, Flandin L, Caqué N. A review of PEM fuel cell durability: materials degradation, local heterogeneities of aging and possible mitigation strategies. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Energy and Environment* 2014; 3: 540-560.
- [18] Roca-Ayats M, García G, Galante JL, Peña MA, Martínez-Huerta MV. TiC, TiCN, and TiN Supported Pt Electrocatalysts for CO and Methanol Oxidation in Acidic and Alkaline Media. *The Journal of Physical Chemistry C* 2013; 117: 20769-20777.
- [19] Yu EH, Wang X, Krewer U, Li L, Scott K. Direct oxidation alkaline fuel cells: from materials to systems. *Energy & Environmental Science* 2012; 5: 5668-5680.

Nanomateriales de carbono: aplicación en baterías de ión-litio

Carbon nanomaterials: application in lithium-ion batteries

I. Cameán Martínez

Instituto Nacional del Carbón, CSIC, Francisco Pintado Fe 26, 33011 - Oviedo, Spain.

*Corresponding author: icamean@incar.csic.es

Abstract

Graphitic carbon nanomaterials such as carbon nanotubes, carbon nanofibers and graphene are potential candidates for replacing micrometric graphite as active material in anodes of lithium-ion batteries. Their use would contribute to improve the battery performance and achieve necessary requirements for its implementation in electric vehicles or massive scale systems for energy store. The main advantages of carbon nanomaterials in comparison to graphite are consequence of the nanometric particle size. Thus, the smaller distance which lithium ions (Li^+) have to cross for intercalating between aromatic layers reduces substantially the diffusion time. On the other hand, the higher contact area between the anode and the electrolyte facilitates the Li^+ ions access to active material. These two effects turn into batteries with higher power and energy, respectively. However, the use of carbon nanomaterial has some drawbacks being the most important that, often, the preparation of these materials are complex, making more difficult to produce them on an industrial scale.

Resumen

Los nanomateriales de carbono grafiticos, entre ellos nanotubos y nanofibras de carbono así como grafeno, son potenciales candidatos para sustituir al grafito de tamaño micrométrico, actualmente utilizado como

material activo en los ánodos de las baterías de ión-litio con vistas a mejorar las prestaciones de estas baterías y de esta forma cumplir los requerimientos necesarios para su implementación en vehículos eléctricos o sistemas de almacenamiento de energía eléctrica a gran escala. Las principales ventajas de los nanomateriales de carbono con respecto al grafito derivan de su tamaño de partícula *nano* que, por una parte, disminuye la distancia que tienen que recorrer los iones litio (Li^+) para intercalarse entre las láminas aromáticas, reduciendo el tiempo de difusión considerablemente, y por otra, aumenta el área de contacto con el electrolito, facilitando el acceso de los iones Li^+ al material activo. Estos dos efectos se traducen en baterías con mayor potencia (tiempos de carga/descarga mucho más rápidos) y energía, respectivamente. Sin embargo, presentan ciertas desventajas, entre las que hay que destacar la complejidad de la preparación de algunos nanomateriales de carbono, y en consecuencia el elevado coste, que complica un posible escalado en el proceso de producción.

1. Baterías de ión-litio: fundamento y propiedades

Las baterías de ión-litio (BILs) destacan por su ligereza, elevadas energía específica (Wh kg^{-1}) y densidad de energía (Wh l^{-1}), alto voltaje de trabajo ($\sim 4 \text{ V}$) y larga vida útil [1]. En la actualidad son componentes

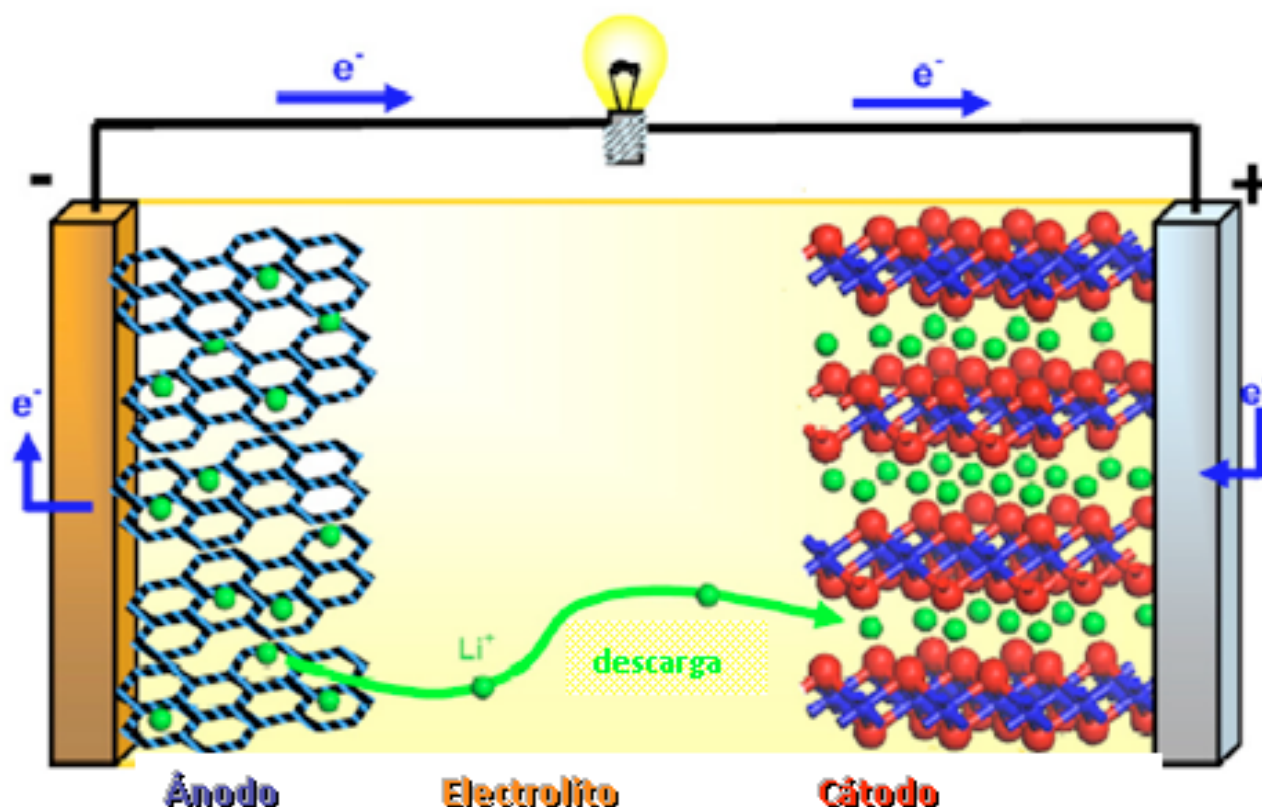


Figura 1. Funcionamiento de una celda de ión-litio: descarga.

Figure 1. Lithium-ion cell performance: discharge.

fundamentales de dispositivos portátiles tales como *smartphones*, *tablets*, ordenadores, etc. Un hecho que pone de manifiesto la importancia este tipo de baterías es que en el año 2013 su mercado alcanzó la cifra de 17,6 billones \$ (USA) [2]. La principal características de estas baterías, y en lo que se basa su funcionamiento, es el uso, en los electrodos, de materiales activos capaces de intercalar/desintercalar de forma reversible iones litio (Li^+) en su estructura. Durante la carga y bajo la acción del voltaje aplicado, los iones Li^+ pasan del cátodo (desintercalación) al ánodo (intercalación) a través del electrolito, disminuyendo la diferencia de potencial (d.d.p) entre los electrodos. En la descarga, tiene lugar el proceso inverso de tal manera que la d.d.p aumenta. En ambos procesos, la compensación de la carga ocurre mediante el flujo de electrones a través del circuito externo (**Fig.1**). Los materiales activos mayoritariamente utilizados en los electrodos de BILs comerciales son: LiCoO_2 , LiMn_2O_4 o nano- LiFePO_4 en el cátodo, y grafito en el ánodo. El uso masivo del grafito, natural o sintético, en el ánodo de las BILs se debe a razones económicas, puesto que es un material de bajo coste así como abundante y/o de fácil preparación, y también operacionales. En cuanto a estos últimos, la estructura laminar de este material de carbono permite la intercalación/desintercalación de los iones Li^+ de forma reversible a bajo voltaje ($< 0,2 \text{ V vs Li/Li}^+$), incrementado la d.d.p entre los electrodos y por tanto, la energía suministrada. La capacidad teórica del grafito es 372 mA h g^{-1} , que equivale a 1 Li^+ por cada 6 C, si bien, en la práctica se alcanzan $300\text{-}310 \text{ mA h g}^{-1}$ [1]. Como electrolitos se suelen emplear sales de litio, preferentemente LiPF_6 , disueltas en un disolvente orgánico o mezclas de disolventes orgánicos (EC, DMC, DEC, etc).

Aunque las prestaciones de las BILs son excelentes y superan con creces a otros tipos de baterías comerciales, existen, aún, ciertos parámetros tales como la energía y la potencia que es necesario mejorar si lo que se pretende, por ejemplo, es su utilización generalizada en vehículos eléctricos o en sistemas de almacenamiento de energía eléctrica a gran escala procedente de fuentes renovables. Estos parámetros de las BILs están estrechamente relacionados con los materiales activos usados en los electrodos. Por tanto, se ha dedicado un gran esfuerzo por parte de la comunidad científica a la búsqueda de nuevos materiales electroquímicos, en concreto nanomateriales, que puedan contribuir a dichas mejoras [3-5]. Específicamente, en el caso de los ánodos, la investigación se ha centrado en nanomateriales de carbono con estructura gráfica de modo que aúnen las propiedades del grafito con el beneficio asociado a la utilización de nanomateriales [6,7].

2. Anodos de baterías de ión-litio: nanomateriales de carbono

El uso de nanomateriales de carbono como ánodos en BILs conlleva, con respecto al grafito de tamaño micrométrico, una serie de ventajas, a saber: (i) el tamaño *nano* de las partículas hace que la distancia que tienen que recorrer los iones Li^+ sea menor, reduciendo el tiempo de difusión considerablemente; (ii) los nanomateriales tiene una mayor área superficial que sus análogos micrométricos generando más

sitios activos accesibles para el electrolito a través de los cuales los iones Li^+ se pueden intercalar; (iii) los nanomateriales son más conductores que los de tamaño de partícula micrométrica de tal manera que la transferencia de carga que ocurre en la interfase entre el electrodo y el electrolito se produce con mayor facilidad; (iv) los nanomateriales presentan una cierta porosidad que permite acomodar los posibles cambios bruscos de volumen debido a la intercalación/desintercalación de los iones Li^+ en la estructura [6]. Todo ello se traduce en baterías con mayor energía y potencia que, en el caso concreto del vehículo eléctrico, conlleva una mayor autonomía (energía) y tiempos de recarga mucho menores (potencia), y más facilidad para el aporte extra de energía cuando sea necesario, como por ejemplo en los adelantamientos. Sin embargo, el uso de nanomateriales de carbono en los ánodos de BILs tiene algunas desventajas con respecto al grafito micrométrico debido a su (i) mayor área superficial que incrementa la pérdida de capacidad durante el primer ciclo de carga-descarga que está asociada con la formación de la capa pasivante en la superficie del electrodo, y conlleva el consumo irreversible de iones Li^+ , y (ii) menor densidad lo cual afecta negativamente a la densidad de energía. Finalmente, hay que considerar que la preparación de algunos de los nanomateriales de carbono es compleja y en consecuencia, costosa siendo este un factor a tener en cuenta de cara a un posible escalado en el proceso de producción [6]. Por último, no hay que olvidar que además de como material activo propiamente dicho, los nanomateriales de carbono pueden actuar como aditivo que aporta conductividad eléctrica al electrodo o como matriz carbonosa, en un material compuesto, capaz de reducir el estrés producido por el cambio de volumen brusco provocado por la intercalación/desintercalación de los iones Li^+ en otros materiales, tales como silicio.

3. Nanomateriales de carbono: aplicación como ánodos en baterías de ión-litio

Entre los diferentes nanomateriales de carbono gráfico que han sido estudiados como materiales activos en ánodos de BILs destacan los nanotubos de carbono (NTCs), las nanofibras de carbono (NFCs) y el grafeno, entiendo por tal, tanto la monocapa de grafeno como el grafeno multicapa.

3.1. Nanotubos de carbono

Las características intrínsecas de los nanotubos de carbono (NTCs), tales como elevada conductividad eléctrica, estructura gráfica y moderada área superficial les convirtió en potenciales candidatos para sustituir al grafito. Por ejemplo, D. T. Welna y col. llevaron a cabo un estudio de NTCs alineados verticalmente, en la dirección de difusión de los iones Li^+ , sobre una fina película de níquel que actúa a la vez de sustrato y de colector de corriente. Estos electrodos proporcionaron capacidades de 800 mAh g^{-1} después de 36 ciclos, a una intensidad de corriente muy alta (250 mA g^{-1}) [8]. Además, los NTCs pueden formar una matriz carbonosa que contrarresta la enorme variación de volumen ($\sim 400 \%$) que provoca los iones Li^+ que se intercalan/desintercalan en ánodos de silicio (**Fig. 2**). Así, L. F. Cui y col. prepararon materiales compuestos Si/NTCs que utilizaron como material activo en los ánodos de

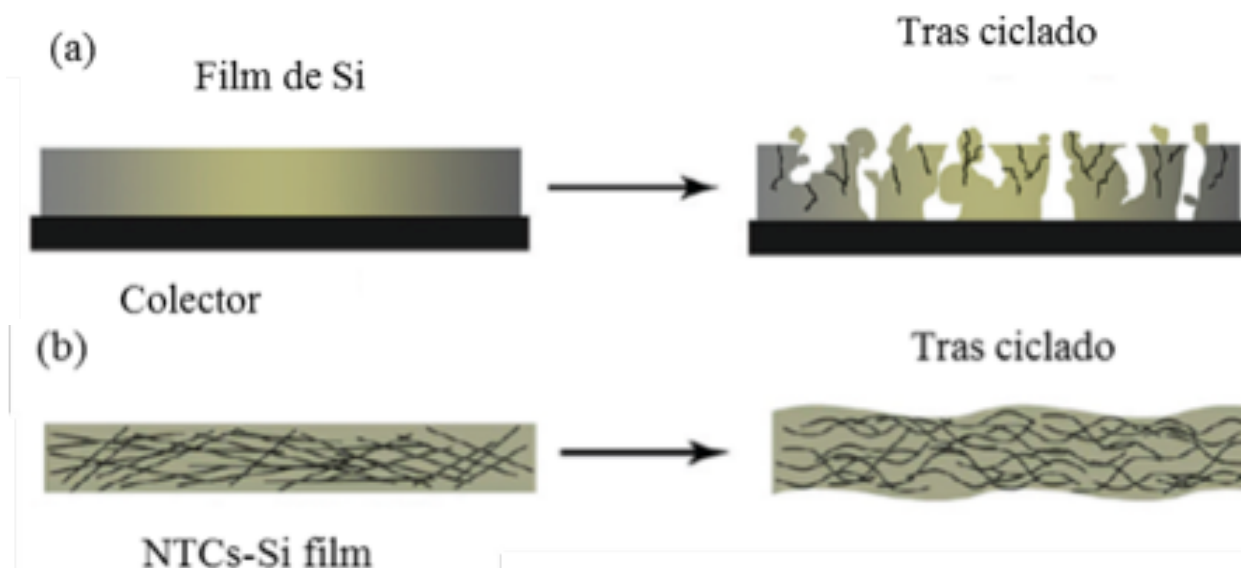


Figura 2. Electrodos de (a) silicio y (b) Si/NTCs antes y después del ciclado.

Figure 2. (a) Silicon and (b) Si/NTCs electrodes before and after the cycling.

BILs, siendo los valores de la capacidad específica de $\sim 2000 \text{ mAh g}^{-1}$ a 37 mA g^{-1} con excelente retención de la capacidad a lo largo del ciclado [9]. Por otro lado, M. N. Hyder y col. consiguieron preparar un electrodo flexible mediante un material compuesto de NTCs y polianilina que proporcionó capacidades de 200 mAh g^{-1} durante 1000 ciclos a una intensidad de corriente de 1 A cm^{-3} [10].

3.2. Nanofibras de carbono

Las nanofibras de carbono (NFCs) poseen propiedades similares a los NTCs de tal manera que les convierte, también, en un potencial material para sustituir al grafito como ánodo en las BILs. Existen diversos estudios que demuestran las buenas prestaciones electroquímicas de las NFCs tanto en lo que se refiere a energía como a potencia suministradas, particularmente, después de ser sometidas a tratamientos térmicos a alta temperatura que incrementan el orden grafitico y la conductividad eléctrica de estos nanomateriales, al mismo tiempo que disminuye la porosidad. Así, NFCs con estructura *fishbone* obtenidas mediante descomposición catalítica de metano y posteriormente tratadas a $2600\text{--}2800^\circ\text{C}$, en atmósfera inerte, proporcionaron capacidades reversibles superiores a 300 mAh g^{-1} a una intensidad de corriente de $37,2 \text{ mA g}^{-1}$, con eficacias del 100 % y una retención de la capacidad durante el ciclado de un 80 % [11]. Valores de capacidad de $\sim 200 \text{ mAh g}^{-1}$, a intensidades de corriente muy elevadas de 3 A g^{-1} , han sido medidos por Subramanian y col. para ánodos de NFCs con morfología tipo bambú [12]. NFCs con estructura *platelet* y diferentes diámetros, antes y después de tratamientos térmicos a 1000°C , 1500°C y 2800°C , fueron investigadas por H. Habazaki y col. Los resultados de este trabajo demostraron que la disminución del diámetro de las NFCs conlleva, como era de esperar, un incremento de la capacidad suministrada por la batería debido a que la distancia que tienen que recorrer los iones Li^+ en el proceso de intercalación/des-intercalación es menor, reduciendo en consecuencia el tiempo de difusión considerablemente. Por el contrario, el incremento de la temperatura de tratamiento de

las NFCs provocó una disminución de la capacidad debido a la formación de *loops* en los bordes de planos grafiticos que limita la intercalación de iones Li^+ . Por tanto, los valores de capacidad más altos ($\sim 150 \text{ mAh g}^{-1}$ a intensidades de corriente de 2 A g^{-1}) fueron obtenidos con las NFCs de menor diámetro y tratadas a 1000°C [13]. Al igual que los NTCs, las NFCs han sido empleadas como matriz para reducir el estrés producido por el cambio brusco de volumen en ánodos de otros materiales, principalmente, de silicio.

3.3. Grafeno

El grafeno, ya sea monocapa o multicapa, está siendo estudiado para su utilización en los ánodos de las BILs teniendo en cuenta la teórica posibilidad de insertar los iones Li^+ en ambas caras de la lámina aromática. Su comportamiento en este tipo de baterías va a depender del número de capas y de la cantidad de bordes de plano, es decir, sitios activos, y por tanto, los resultados publicados en cuanto a capacidad y demás parámetros electroquímicos varían en un rango muy amplio. Así por ejemplo, E. J. Yoo y col. utilizaron grafeno preparado en forma de *nanosheets* y consiguieron capacidades de 300 mAh g^{-1} a una intensidad de corriente de $0,05 \text{ A g}^{-1}$ [14]. Por su parte, Z. S. Wu y col. llevaron a cabo un estudio en el cual el grafeno estaba dopado con diferentes heteroátomos, N y B, dando lugar a capacidades de $\sim 200 \text{ mAh g}^{-1}$ a una intensidad de corriente excepcionalmente alta (25 A g^{-1}) [15], mientras que D. Wang y col. estudiaron un material compuesto grafeno- SnO_2 nanométrico que proporcionó capacidades de 600 mAh g^{-1} a 10 mA g^{-1} [16].

A la vista de los resultados obtenidos en los estudios llevados a cabo con los diferentes nanomateriales de carbono como ánodos en BILs se puede concluir que las prestaciones son comparables e incluso superiores a las del grafito. Sin embargo, el principal hándicap para su aplicación en BILs comerciales es la complejidad de la preparación de algunos nanomateriales de carbono, y en consecuencia el elevado coste, que complica un posible escalado en el proceso de producción.

4. Referencias

- [1] Lavela Cabello P, Tirado Coello JL. Baterías de ión-litio. Pedro Lavela y José Luis Tirado Eds. Baterías avanzadas. Universidad de Córdoba: Servicio de Publicaciones, 213-246, 1999.
- [2] Sapru V. Frost & Sullivan, Analysis of the global lithium-ion battery market: growth opportunities and market outlook. In: Sullivan F, editor. <http://www.frost.com/> LONDON - Junio, 2014.
- [3] Ozawa K. Lithium ion rechargeable batteries: materials, technology and new applications. Wiley-VCH, Weinheim, 2009.
- [4] Yoshio M, Brodd RJ, Kozawa A. Lithium-ion batteries: science and technologies. Springer, New York, 2009.
- [5] Abu-Lebdeh Y, Davidson I. Nanotechnology for lithium-ion batteries. Springer, 2013.
- [6] Bruce PG, Scrosati B, Tarascon JM. Nanomaterials for rechargeable lithium batteries. *Angewandte Chemie* 2008; 47: 2930-2946.
- [7] Lahiri I, Choi W. Carbon nanostructures in lithium ion batteries: past, present, and future. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, 2013; 38: 128–166.
- [8] Welna DT, Qu L, Taylor BE, Dai L, Durstock MF. Vertically aligned carbon nanotube electrodes for lithium-ion batteries. *J Power Sources* 2011; 196: 1455–1460.
- [9] Cui LF, Hu L, Choi JW and Cui Y. Light-weight free-standing carbon nanotube-silicon films for anodes of lithium ion batteries. *ACSNano* 2010; 4: 3671–3678.
- [10] Hyder MN, Lee SW, Cebeci FC, Schmidt DJ, Shao-Horn Y, Hammond PT. Layer-by-layer assembled polyaniline nanofiber/multiwall carbon nanotube thin film electrodes for high-power and high-energy storage applications. *ACSNano* 2011; 5: 8552–8561.
- [11] Caméan I, García AB, Suelves I, Pinilla JL, Lázaro MJ, Moliner R. Graphitized carbon nanofibers for use as anodes in lithium-ion batteries: Importance of textural and structural properties. *J Power Sources* 2012; 98: 303–307.
- [12] Subramanian V, Zhu H, Wei B. High Rate Reversibility anode materials of lithium batteries from vapor-grown carbon nanofibers. *J. Phys. Chem B* 2006; 110: 7178–7183.
- [13] Habazaki H, Kiri M, Konno H. High rate capability of carbon nanofilaments with platelet structure as anode materials for lithium ion batteries. *Electrochem Commun* 2006; 8: 1275–1279.
- [14] Yoo EJ, Kim JD, Hosono E, Zhou HS, Kudo T, Honma I. Large reversible Li storage of graphene nanosheet families for use in rechargeable lithium ion batteries. *Nano Lett* 2008; 8: 2277-2282.
- [15] Wu ZS, Ren W, Xu L, Li F, Cheng HM. Doped graphene sheets as anode materials with superhigh rate and large capacity for lithium ion batteries. *ACSNano* 2011; 5: 5463–5471.
- [16] Wang D, Kou R, Choi D, Yang Z, Nie Z, Li J, Saraf LV, Hu D, Zhang J, Graff GL, Liu J, Pope MA and Aksay IA. Ternary self-assembly of ordered metal oxide-graphene nanocomposites for electrochemical energy storage. *ACSNano* 2010; 4 : 1587–1595.

MOFs: Propiedades y aplicación en separaciones más eficientes

MOFs: Properties and application in more efficient separations

S. Sorribas, C. Téllez

Departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente e Instituto de Nanociencia de Aragón (INA). Universidad de Zaragoza, 50018, Zaragoza (España).

Resumen

El estudio de los compuestos metal-orgánicos MOFs ha experimentado un rápido crecimiento en las últimas dos décadas debido a sus interesantes propiedades: flexibilidad en cuanto al diseño y funcionalización de sus poros, elevada superficie específica y síntesis menos complejas, entre otras. Entre sus aplicaciones cabe destacar la tecnología de membranas, donde los MOFs juegan un papel crucial para la mejora de las propiedades permeoselectivas de las membranas poliméricas en distintos procesos de separación.

Abstract

MOFs ("metal-organic frameworks") have attracted considerable attention over the last two decades due to their interesting properties: tunable size and functionalisation of their pores, high surface areas and facile preparation, among others. Membrane technology is one of the applications where MOFs play an important role, improving the permselective properties of the polymeric membranes in different separation processes.

1. MOFs: Definición, propiedades y aplicaciones

Los sólidos porosos suscitan gran interés científico debido a su capacidad de interactuar con átomos, iones y moléculas, siendo numerosas sus aplicaciones (intercambio iónico, adsorción, separación, catálisis o encapsulación). [1,2] Dentro de esta categoría se encuentran los compuestos metal-orgánicos MOFs ("metal-organic frameworks"), sólidos porosos formados por iones o clústeres metálicos que se coordinan con ligandos orgánicos para formar redes cristalinas uni-, di- o tridimensionales con porosidad permanente. En los años 90, los grupos de investigación de Robson, [3] Kitagawa, [4] Yaghi [5] y Férey [6] desarrollaron polímeros de coordinación cristalinos y porosos, siendo Yaghi y cols. [7] quienes en 1995 designaron estos materiales con el término Metal-Organic Framework (MOF). Los MOFs han abierto camino a un nuevo campo interdisciplinar al introducir componentes orgánicos en la estructura, aumentando las posibilidades de diseño. [8]

Uno de los primeros MOFs más destacados es el MOF-5, diseñado en 1999 mediante la unión del metal Zn coordinado de forma tetraédrica a los átomos de oxígeno del ligando 1,4-benzenodicarboxilato (BDC). Este MOF, de fórmula $Zn_4O(BDC)_3$ (Figura 1.a), posee unos valores de volumen de poro ($0,54-0,61 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$) y superficie específica ($2900 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) mayores a los de cualquier zeolita. [9] Ese mismo año, Chui y cols. [10] sintetizaron el MOF HKUST-1 (Hong Kong University of Science and Technology-1) combinando el metal Cu con ácido trimésico y obteniendo así un material microporoso con una superficie específica de $960 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ (Figura 1.b). En el año 2002 el grupo de Férey presentó una nueva familia de materiales metal-orgánicos porosos denominados MIL-n (Materiaux de l'Institut Lavoisier-n), basados en cationes trivalentes y ácidos carboxílicos aromáticos. [11] En la Figura 1.c se representa la estructura del MIL-53, uno de los MOFs más estudiados de esta familia. Por otro lado, en el año 2006 el grupo de Yaghi publicó una nueva subfamilia de MOFs denominada ZIFs ("zeolitic imidazolate frameworks"), la cual presenta topologías zeolíticas mediante el uso de imidazolatos como ligandos orgánicos. [12] En la Figura 1.d se representa la estructura del ZIF-8, el MOF más estudiado de esta familia.

Los MOFs cuentan con ciertas ventajas frente a otros materiales porosos análogos como son las zeolitas, ya que poseen una mayor flexibilidad en cuanto al diseño de su estructura mediante el control del tamaño y funcionalidad de sus poros. Prueba de ello es el descubrimiento por Yaghi y cols. de los IRMOFs-n ("isorecticular metal-organic frameworks-n"), donde el uso del ligando BDC funcionalizado o de otros ligandos equivalentes de mayor longitud dan lugar a 16 estructuras cristalinas diferentes, con la misma topología que el MOF-5 pero distintas funcionalidades y tamaños de poro (entre $3,8$ y $28,8 \text{ Å}$). [14] Mediante este concepto de química isorecticular se pueden introducir grupos funcionales en la estructura, modificando las propiedades del MOF y su afinidad por ciertos adsorbatos. [15-17] Otra de las características de los MOFs es la estructura flexible que presentan algunos de ellos frente a diversos estímulos externos (presencia de

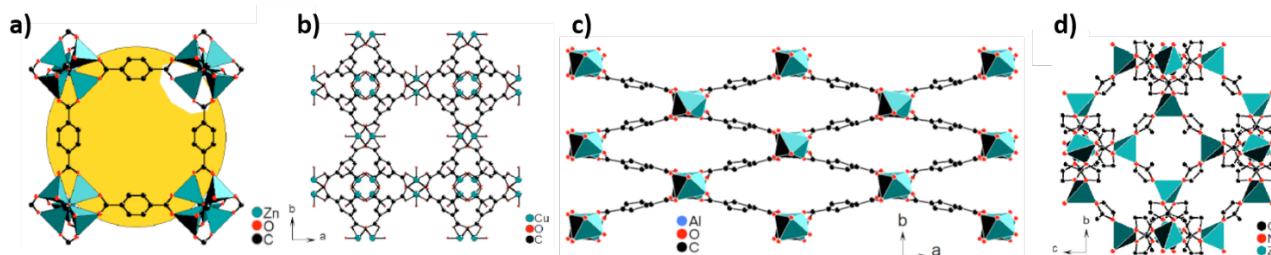


Figura 1. Estructuras de los MOFs: a) MOF-5, b) HKUST-1, c) MIL-53, d) ZIF-8. Estructuras creadas en¹³ con el software Diamond 3.2 y datos cristalográficos del CCDC.

Figure 1. Structures of the MOFs: a) MOF-5, b) HKUST-1, c) MIL-53, d) ZIF-8. The structures were created in¹³ with the software Diamond 3.2 y and the crystallographic data from CCDC.

moléculas huésped, cambios en la presión o en la temperatura), modificando así su tamaño de poro. [18] Esta flexibilidad y la posibilidad de ajustar su afinidad por ciertas moléculas convierten a los MOFs en interesantes candidatos para el desarrollo de tamices moleculares, [19] sensores [20] o cápsulas para la liberación controlada de fármacos. [21] A todas estas ventajas hay que añadir su baja densidad y elevada porosidad, alcanzando en el caso del MOF-177²² y del MOF-210 [23] una superficie específica de 4750 m²·g⁻¹ y 6240 m²·g⁻¹, respectivamente. Estas propiedades resultan especialmente atractivas para el almacenamiento de gases como H₂ y CH₄, ya que proporcionan una gran capacidad de adsorción por unidad de volumen de MOF. [1]

La amplia gama de centros metálicos que pueden utilizarse y la creación de diferentes ambientes dependiendo del ligando utilizado y su funcionalización proporcionan múltiples oportunidades para crear sitios activos deseables para la catálisis heterogénea. [24] Así por ejemplo el ZIF-8 [25] se ha utilizado para una reacción de interés en biorefinerías, como la transformación de azúcares en derivados del ácido láctico. Además los MOF tienen una abundante diversidad de estructuras y tamaños de poros lo que los hace interesantes para seleccionar el adecuado evitando problemas de difusión y/o favoreciendo selectividad de forma, ya sea de reactivos o productos. [24]

La síntesis de estos materiales en la mayoría de los casos consiste en mezclar un precursor del metal, generalmente una sal, y el ligando orgánico en agua o un disolvente orgánico con diferentes tiempos y temperaturas. Además del calentamiento convencional en estufa y la síntesis a temperatura ambiente, otros métodos como la sonicación, electroquímica, microondas, mecanoquímica o técnicas de alta capacidad ("High-Throughput") [26] y recientemente la microfluídica, [27,24] se han desarrollado con el fin de controlar el tamaño y morfología de las partículas, localizar la síntesis en un espacio determinado, evitar el uso de disolventes u optimizar la síntesis.

La estabilidad térmica de estos materiales es menor que la de las zeolitas debido a la degradación de la parte orgánica a temperaturas entre 300-450 °C dependiendo del MOF. Se debe notar que algunos

de estos MOFs presentan inestabilidad frente al agua, como es el caso del MOF-5, que pierde su cristalinidad en presencia de vapores de agua. [28] Algunos MOFs (HKUST-1, ZIF-8 o MIL-53(Al), entre otros) ya son sintetizados a escala industrial por BASF y comercializados por Sigma-Aldrich bajo el nombre de Basolite®, [1] aunque su implantación a nivel industrial todavía requiere de investigación.

2. Membranas basadas en MOFs

La tecnología de membranas se ha mostrado como una técnica de separación más eficiente, desde la óptica energética y medioambiental, que otros procesos de separación tradicionales; por ello ha alcanzado en los últimos años una posición importante en la industria química, utilizándose tanto las membranas poliméricas como las inorgánicas. Sin embargo, para que estas membranas combinen una elevada selectividad y permeabilidad y buenas propiedades mecánicas se deben proponer nuevos materiales y estrategias de síntesis.

Una de las estrategias propuestas es la preparación de membranas mixtas, que consiste en incorporar materiales de relleno inorgánicos o híbridos inorgánicos-orgánicos en forma de micro- o nanopartículas porosas en la matriz polimérica para incrementar las propiedades permeoselectivas del polímero (Figura 2.a). Debido a su naturaleza parcialmente orgánica, los MOFs se han estudiado ampliamente como relleno, proporcionando una buena compatibilidad relleno-matriz polimérica. [29] Además, modificando la química del MOF y su tamaño y forma de poro, se consigue mejorar la separación por tamizado molecular y/o adsorción preferencial de una de las moléculas. Por ejemplo, la adición de MOFs con pequeño tamaño de poro como son el ZIF-11 [30] y ZIF-8 [31] en membranas poliméricas (0-25 % en peso) mejora las propiedades permeoselectivas de la membrana en separaciones como H₂/CO₂ e H₂/CH₄, actuando como tamiz molecular. En cuanto a la mezcla CO₂/CH₄, son numerosos los MOFs que han demostrado mejorar esta separación mediante tamizado molecular y adsorción preferencial de CO₂, [32] alcanzándose en algunos casos la región comercialmente atractiva delimitada por el límite de Robeson [33] (Figura 2.b).

La incorporación de MOFs en matrices poliméricas

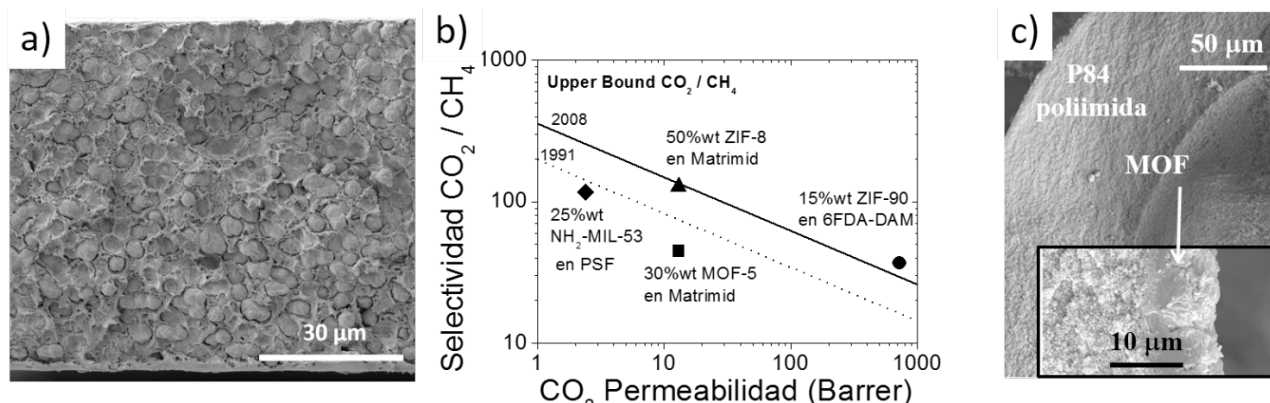


Figura 2. a) Imagen SEM de la sección transversal de una membrana mixta (polisulfona-(sílice-ZIF-8)),³⁴ b) Separación CO₂/CH₄ de membranas mixtas basadas en MOFs representadas en la gráfica de Robeson (valores tomados de membranas mixtas de²⁹), c) Imagen SEM de capa de ZIF-93 sintetizado en un hollow fiber de poliimida P84 según el procedimiento descrito en.³⁵

Figure 2. a) SEM image of the cross-section of a mixed matrix membrane (polisulfona-(sílice-ZIF-8)),³⁴ b) CO₂/CH₄ separation of MOFs based mixed matrix membranes represented in the Robeson Upper bound (values taken from²⁹), c) SEM image of the ZIF-93 layer supported on a polyimide P84 hollow fiber following the procedure described in.³⁵

también se ha investigado en otros procesos de separación en fase líquida, como son la pervaporación, nanofiltración y ósmosis inversa. MOFs como ZIF-7, [36] ZIF-90 [37] y HKUST-1 [38] han demostrado mejorar el rendimiento de las membranas poliméricas en la deshidratación de alcoholes como isopropanol y etanol. Por otro lado, la adición de pequeñas cantidades de MOFs nanométricos (ZIF-8, MIL-53(Al), NH_2 -MIL-53(Al) y MIL-101(Cr)) en la capa selectiva de membranas compuestas produce un aumento del flujo de la membrana tanto en procesos de nanofiltración de disolventes orgánicos [39] como en ósmosis inversa, [40] manteniendo un rechazo del soluto del 95-100%.

Aparte del uso de MOFs como materiales de relleno para la preparación de membranas mixtas, la síntesis de MOFs se puede localizar en un soporte poroso, formando capas continuas sin defectos [35, 41]. Estas membranas soportadas ofrecen mejores propiedades permeoselectivas que las membranas mixtas, y eligiendo el soporte adecuado, como fibras huecas (Figura 2.c) en mezclas de interés para la purificación de hidrógeno (H_2/CH_4) y captura de CO_2 (e CO_2/CH_4), se puede optimizar la relación área/volumen de la membrana, aumentando su rendimiento y reduciendo el tamaño de la instalación.

Finalmente, membranas mixtas de MOFs se han utilizado en un reactor de membrana que es un caso claro de intensificación de procesos donde se combinan separación y reacción para optimizar costes. En concreto se ha acoplado la pervaporación a un reactor de membrana para desplazar el equilibrio por eliminación de agua y aumentar la conversión de la reacción de esterificación de ácido acético y etanol para dar lugar a acetato de etilo y agua. [38]

3. Conclusiones

Gracias a sus numerosas propiedades (elevada superficie específica, capacidad de adsorción, tamizado molecular, flexibilidad, carácter orgánico-inorgánico, funcionalización y control de tamaño de poro) los MOFs han despertado un gran interés en la comunidad científica, mostrando prometedores resultados en diferentes aplicaciones. En la tecnología de membranas, eligiendo el MOF adecuado para cada separación (separación de gases, pervaporación, nanofiltración de disolventes orgánicos, ósmosis inversa) se pueden obtener procesos más eficientes e importantes mejoras en las propiedades permeoselectivas de la membrana. Con el fin de convencer a la industria acerca de la aplicabilidad de estos materiales, se debe seguir investigando nuevos materiales y demostrar la durabilidad de estas membranas bajo condiciones severas de presión y temperatura y en presencia de mezclas multicomponentes.

4. Agradecimientos

Se agradece la financiación recibida del Ministerio de Economía y Competitividad a través del proyecto MAT2013-40556-R. Se agradece también la ayuda del Gobierno de Aragón y el Fondo Social Europeo (T05-CREG). Asimismo se agradece a B. Seoane las estructuras de la Figura 1 y F. Cacho las imágenes de la Figura 2C.

5. Referencias

- [1] Yilmaz, B., Trukhan, N., Müller, U., Industrial Outlook on Zeolites and Metal Organic Frameworks. *Chin. J. Catal.* 2012; 33(1):3-10.
- [2] Liédana, N., Marín, E., Téllez, C., Coronas, J., One-step encapsulation of caffeine in SBA-15 type and non-ordered silicas. *Chem. Eng. J.* 2013; 223:714-721.
- [3] Hoskins, B.F., Robson, R., Design and construction of a new class of scaffolding-like materials comprising infinite polymeric frameworks of 3D-linked molecular rods. A reappraisal of the zinc cyanide and cadmium cyanide structures and the synthesis and structure of the diamond-related frameworks $[\text{N}(\text{CH}_3)_4][\text{Cu}(\text{Zn})(\text{CN})_4]$ and $[\text{Cu}(\text{Zn})(\text{CN})_4][\text{N}(\text{CH}_3)_4]$ -tetracyanotetraphenylmethane $\text{BF}_4 \cdot \text{x} \text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$. *J. Am. Chem. Soc.* 1990; 112(4):1546-1554.
- [4] Kitagawa, S., Matsuyama, S., Munakata, M., Emori, T., Synthesis and crystal structures of novel one-dimensional polymers, $[\{\text{M}(\text{bpe})\text{X}\}_n]$ [M = Cu, X = PF_6 ; M = Ag, X = ClO_4 ; bpe = trans-1,2-bis(2-pyridyl)ethylene] and $[\{\text{Cu}(\text{bpe})(\text{CO})(\text{CH}_3\text{CN})(\text{PF}_6)_2\}_n]$. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1991:2869-2874.
- [5] Yaghi, O.M., Li, H., Hydrothermal synthesis of a metal-organic framework containing large rectangular channels. *J. Am. Chem. Soc.* 1995; 117(41):10401-10402.
- [6] Riou, D., Férey, G., Hybrid open frameworks (MIL-n). Part 3 Crystal structures of the HT and LT forms of MIL-7: a new vanadium propylenediphosphonate with an open-framework. Influence of the synthesis temperature on the oxidation state of vanadium within the same structural type. *J. Mater. Chem.* 1998; 8(12):2733-2735.
- [7] Yaghi, O.M., Li, G., Li, H., Selective binding and removal of guests in a microporous metal-organic framework. *Nature* 1995; 378(6558):703-706.
- [8] Férey, G., Microporous solids: from organically templated inorganic skeletons to hybrid frameworks...ecumenism in chemistry. *Chem. Mater.* 2001; 13(10):3084-3098.
- [9] Li, H., Eddaoudi, M., O'Keeffe, M., Yaghi, O.M., Design and synthesis of an exceptionally stable and highly porous metal-organic framework. *Nature* 1999; 402(6759):276-279.
- [10] Chui, S.S.Y., Lo, S.M.F., Charmant, J.P.H., Orpen, A.G., Williams, I.D., A chemically functionalizable nanoporous material $\text{Cu}_3(\text{TMA})_2(\text{H}_2\text{O})_3(\text{n})$. *Science* 1999; 283(5405):1148-1150.
- [11] Barthelet, K., Marrot, J., Riou, D., Férey, G., A breathing hybrid organic-inorganic solid with very large pores and high magnetic characteristics. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2002; 41(2):281.
- [12] Park, K.S., Ni, Z., Cote, A.P., Choi, J.Y., Huang, R.D., Uribe-Romo, F.J., Chae, H.K., O'Keeffe, M., Yaghi, O.M., Exceptional chemical and thermal stability of zeolitic imidazolate frameworks. *Nat. Acad. Sci. U. S. A.* 2006; 103(27):10186-10191.
- [13] Seoane, B., Nuevas estrategias de síntesis de MOFs y su aplicación como relleno en membranas poliméricas para separación de gases. Universidad de Zaragoza, Tesis doctoral 2014.
- [14] Eddaoudi, M., Kim, J., Rosi, N., Vodak, D., Wachter, J., O'Keeffe, M., Yaghi, O.M., Systematic design of pore size and functionality in isorecticular MOFs and their application in methane storage. *Science* 2002; 295(5554):469-472.
- [15] Couck, S., Denayer, J.F.M., Baron, G.V., Remy, T., Gascon, J., Kapteijn, F., An amine-functionalized MIL-53 metal-organic framework with large separation power for CO_2 and CH_4 . *J. Am. Chem. Soc.* 2009; 131(18):6326.
- [16] Rowsell, J.L.C., Yaghi, O.M., Effects of functionalization, catenation, and variation of the metal oxide and organic linking units on the low-pressure hydrogen adsorption properties of metal-organic frameworks. *J. Am. Chem. Soc.* 2006; 128(4):1304-1315.
- [17] Padial, N.M., Quartapelle Procopio, E., Montoro, C., López, E., Oltra, J.E., Colombo, V., Maspero, A., Masciocchi, N., Galli, S., Senkowska, I., Kaskel, S., Barea, E., Navarro, J.A.R., Highly hydrophobic isorecticular porous

metal-organic frameworks for the capture of harmful volatile organic compounds. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2013; 52(32):8290-8294.

[18] Seoane, B., Sorribas, S., Mayoral, Á., Téllez, C., Coronas, J., Real-time monitoring of breathing of MIL-53(Al) by environmental SEM. *Microporous Mesoporous Mater.* 2015; 203:17-23.

[19] Venna, S.R., Carreon, M.A., Highly permeable Zeolite Imidazolate Framework-8 membranes for CO₂/CH₄ separation. *J. Am. Chem. Soc.* 2010; 132(1):76-78.

[20] Allendorf, M.D., Houk, R.J.T., Andruszkiewicz, L., Talin, A.A., Pikarsky, J., Choudhury, A., Gall, K.A., Hesketh, P.J., Stress-induced chemical detection using flexible metal-organic frameworks. *J. Am. Chem. Soc.* 2008; 130(44):14404-14405.

[21] Liedana, N., Lozano, P., Galve, A., Téllez, C., Coronas, J., The template role of caffeine in its one-step encapsulation in MOF NH₂-MIL-88B(Fe). *J. Mater. Chem. B* 2014; 2(9):1144-1151.

[22] Chae, H.K., Siberio-Perez, D.Y., Kim, J., Go, Y., Eddaoudi, M., Matzger, A.J., O'Keeffe, M., Yaghi, O.M., A route to high surface area, porosity and inclusion of large molecules in crystals. *Nature* 2004; 427(6974):523-527.

[23] Furukawa, H., Ko, N., Go, Y.B., Aratani, N., Choi, S.B., Choi, E., Yazaydin, A.O., Snurr, R.Q., O'Keeffe, M., Kim, J., Yaghi, O.M., Ultrahigh porosity in metal-organic frameworks. *Science* 2010; 329(5990):424-428.

[24] Jiang, H.-L., Xu, Q., Porous metal-organic frameworks as platforms for functional applications. *Chem. Commun.* 2011; 47(12):3351-3370.

[25] Murillo, B., Zornoza, B., de la Iglesia, O., Téllez, C., Coronas, J., Chemocatalysis of sugars to produce lactic acid derivatives on zeolitic imidazolate frameworks. *J. Catal.* 2016; 334:60-67.

[26] Stock, N., Biswas, S., Synthesis of Metal-Organic Frameworks (MOFs): Routes to various mof topologies, morphologies, and composites. *Chem. Rev.* 2012; 112(2):933-969.

[27] Paseta, L., Seoane, B., Julve, D., Sebastián, V., Téllez, C., Coronas, J., Accelerating the controlled synthesis of metal-organic frameworks by a microfluidic approach: a nanoliter continuous reactor. *ACS Appl. Mater. Inter.* 2013; 5(19):9405-9410.

[28] Low, J.J., Benin, A.I., Jakubczak, P., Abrahamian, J.F., Faheem, S.A., Willis, R.R., Virtual high throughput screening confirmed experimentally: porous coordination polymer hydration. *J. Am. Chem. Soc.* 2009; 131(43):15834-15842.

[29] Zornoza, B., Téllez, C., Coronas, J., Gascon, J., Kapteijn, F., Metal organic framework based mixed matrix membranes: an increasingly important field of research with a large application potential. *Microporous Mesoporous Mater.* 2012; 166:67-78.

[30] Sanchez-Lainez, J., Zornoza, B., Mayoral, A., Berenguer-Murcia, A., Cazorla-Amoros, D., Téllez, C., Coronas, J., Beyond the H₂/CO₂ upper bound: one-step crystallization and separation of nano-sized ZIF-11 by centrifugation and its application in mixed matrix membranes. *J. Mater. Chem. A* 2015; 3(12):6549-6556.

[31] Zornoza, B., Seoane, B., Zamaro, J.M., Téllez, C., Coronas, J., Combination of MOFs and zeolites for mixed-matrix membranes. *Chem. Phys. Chem* 2011; 12(15):2781-2785.

[32] Seoane, B., Coronas, J., Gascon, I., Benavides, M.E., Karvan, O., Caro, J., Kapteijn, F., Gascon, J., Metal-organic framework based mixed matrix membranes: a solution for highly efficient CO₂ capture? *Chem. Soc. Rev.* 2015; 44(8):2421-2454.

[33] Robeson, L.M., The upper bound revisited. *J. Membr. Sci.* 2008; 320(1-2):390-400.

[34] Sorribas, S., Zornoza, B., Téllez, C., Coronas, J., Mixed matrix membranes comprising silica-(ZIF-8) core-shell spheres with ordered meso-microporosity for natural- and bio-gas upgrading. *J. Membr. Sci.* 2014; 452:184-192.

[35] Cacho-Bailo, F., Caro, G., Etxeberria-Benavides, M., Karvan, O., Téllez, C., Coronas, J., High selectivity ZIF-93 hollow fiber membranes for gas separation. *Chem. Commun.* 2015; 51(56):11283-11285.

[36] Kang, C. H., Lin, Y. F., Huang, Y. S., Tung, K. L., Chang, K. S., Chen, J. T., Hung, W. S., Lee, K. R., Lai, J. Y., Synthesis of ZIF-7/chitosan mixed-matrix membranes with improved separation performance of water/ethanol mixtures. *J. Membr. Sci.* 2013; 438:105-111.

[37] Hua, D., Ong, Y.K., Wang, Y., Yang, T., Chung, T. S., ZIF-90/P84 mixed matrix membranes for pervaporation dehydration of isopropanol. *J. Membr. Sci.* 2014; 453(0):155-167.

[38] Sorribas, S., Kudasheva, A., Almendro, E., Zornoza, B., de la Iglesia, O., Téllez, C., Coronas, J., Pervaporation and membrane reactor performance of polyimide based mixed matrix membranes containing MOF HKUST-1. *Chem. Eng. Sci.* 2015; 124: 37-44.

[39] Sorribas, S., Gorgojo, P., Téllez, C., Coronas, J., Livingston, A.G., High flux thin film nanocomposite membranes based on metal-organic frameworks for organic solvent nanofiltration. *J. Am. Chem. Soc.* 2013; 135(40):15201-15208.

[40] Duan, J., Pan, Y., Pacheco, F., Litwiller, E., Lai, Z., Pinnau, I., High-performance polyamide thin-film-nanocomposite reverse osmosis membranes containing hydrophobic zeolitic imidazolate framework-8. *J. Membr. Sci.* 2015; 476:303-310.

[41] Cacho-Bailo, F., Seoane, B., Téllez, C., Coronas, J., ZIF-8 continuous membrane on porous polysulfone for hydrogen separation. *J. Membr. Sci.* 2014; 464(0):119-126.

Aplicaciones energéticas de los materiales laminares

Energy applications of layered materials

C. Rubio^a, J. Coronas^a

^a Dpto. de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente, Instituto de Nanociencia de Aragón. Universidad de Zaragoza, 50018 Zaragoza.

Abstract

Layered materials, as layered silicates or transition metal chalcogenides, because of their structure consisting of sheets and multiple configurations of their derivatives (sometimes as swollen, pillared and delaminated materials) open a wide range of applications in the field of energy such as the fabrication of mixed matrix membranes for hydrogen purification and storage and hydrogen generation.

Resumen

Los materiales laminares, como los silicatos laminares o calcogenuros metálicos, debido a su estructura formada por capas y sus múltiples configuraciones (a veces como materiales expandidos, pilareados y deslaminados) a las que pueden dar lugar abren un amplio abanico de aplicaciones en el campo de la energía como pueden ser la fabricación de membranas mixtas poliméricas para purificación de hidrógeno y el almacenamiento y generación de hidrógeno.

1. Introducción

Un material laminar es aquel que posee una estructura en capas, generalmente cargadas negativamente con cationes de compensación interlaminares y cuya coordinación de los elementos suele ser tetraédrica u octaédrica. Dentro de los materiales laminares, existen muchas familias como los materiales de silicio y los calcogenuros metálicos, aunque existen otras como fosfatos de circonio, hidróxidos dobles, etc.

Las arcillas laminares son generalmente silicatos de aluminio y magnesio hidratados que están formados por láminas unidas entre sí y formadas por capas tetraédricas (T) y octaédricas (O) dando lugar su superposición a múltiples configuraciones. Por su parte, la estructura de los silicatos es similar a la de las arcillas pero formada únicamente por la superposición de láminas de tetraedros [SiO_4]. Existen silicatos porosos de naturaleza zeolítica que poseen características laminares, su estructura está formada por la combinación de tetraedros de Si y Al que conforman la estructura de las zeolitas, confiriéndole porosidad y una elevada superficie específica. Además, los silicatos laminares sin aluminio en su estructura amplían el grupo de los silicatos, ofreciéndose como una alternativa muy interesante a las diferentes formas de sílice. Entre estos últimos, encontramos los materiales microporosos tipo OPT (Octahedral-Pentahedral-Tetrahedral) [1] que poseen una estructura cristalina constituida por unidades tetraédricas de TO_4 (T= Si, Ge) y poliedros MO_n ($n = 5, 6$), (M= Sn, Ti, Zr, V, Nb). Entre los estañosilicatos OPT destacan los laminares Sn-L [2] y UZAR-S3 [3] y en los titanosilicatos OPT el ETS-4 [4] y el JDF-L1 [5]. Las capas de este último están formadas por anillos de seis miembros a lo largo de la dirección cristalográfica [001] constituidos

por dos pirámides de base cuadrada y dos pares de tetraedros. Estos anillos o poros de 6 miembros permitirían únicamente el paso de moléculas muy pequeñas, como por ejemplo la de hidrógeno, lo que haría posible, en la forma adecuada, su separación de otros gases.

Los calcogenuros metálicos consisten en capas hexagonales de átomos metálicos (Mo, W, Nb, Ta, Re o V) entrelazadas con dos capas de átomos calcógenos (S, Se y Te). La multitud de calcogenuros metálicos debido al amplio número de estos metales unido a la posibilidad de obtener capas únicas o unas pocas capas, hacen que las características de estos materiales varíen permitiendo encontrar el más adecuado según la aplicación a desarrollar.

Algunas de las aplicaciones energéticas de estos materiales son el almacenamiento o generación de hidrógeno, el almacenamiento de energía, la conversión de energía solar o la fabricación de membranas mixtas poliméricas con las que gracias al tamaño de poro se puede aumentar la selectividad en la separación de gases como el hidrógeno.

2. Silicatos laminares

En esta parte dedicada a los silicatos laminares y materiales OPT se exponen las membranas mixtas poliméricas (MMMs) empleadas para la purificación de hidrógeno y el almacenamiento de hidrógeno.

En los últimos años está aumentando el empleo de membranas para la purificación de hidrógeno debido a sus múltiples ventajas como la mejora en la eficiencia energética con respecto a procesos clásicos o a su simplicidad de operación. En las membranas mixtas poliméricas se dispersa homogéneamente un porcentaje de material poroso, generalmente para mejorar el binomio permeabilidad-selectividad con respecto a una membrana polimérica pura obteniendo mejores prestaciones sin elevar en exceso el coste de la membrana. Este material poroso que actúa como carga debe reunir una serie de propiedades deseables [6], como tener una estructura porosa ordenada, una composición química compatible con el polímero, un tamaño nanométrico o cercano y que sea micro o mesoporoso para de esta manera aumentar la selectividad en la separación de gases y mejorar por tanto el rendimiento de la membrana. Debido a la dificultad de reunir estas propiedades en un mismo material, si bien los laminares cumplen muchas de estas, se está investigando en el uso de dos cargas de naturaleza química y geometría distinta para conseguir una sinergia.

El titanosilicato laminar JDF-L1, debido a su estructura laminar (Figura 1a), presenta unas buenas características para ser empleado como carga en MMMs. Una de las características de este material laminar es que se puede hinchar intercalando moléculas huésped de relativo gran tamaño (comparado con el de los cationes inorgánicos

de compensación) para separar las láminas y posteriormente deslaminar obteniendo un material con una alta relación superficie externa/espesor. Castarlenas y cols. [7] emplearon JDF-L1 hinchado para realizar MMM con polisulfona realizando la incorporación del material directamente sobre polisulfona fundida, esto favoreció la intercalación del polímero entre las capas de JDF-L1 hinchado evitando de esta manera el uso de disolventes orgánicos y obteniendo un compuesto (composite) con mejores propiedades mecánicas y de barrera. Se realizó la separación de una mezcla gaseosa de hidrógeno/metano observando cómo al aumentar el porcentaje de JDF-L1 aumentaba la selectividad, pasando de una selectividad de 60 para el polímero puro hasta 130 en el caso de emplear un 8% de carga. En cuanto al JDF-L1 deslaminado o UZAR-S1 [8], este se ha empleado como carga en la fabricación de MMMs [8] de polisulfona (UDEL®) con UZAR-S1 al 4 % en peso y ensayos de separación de H_2/CH_4 . Mientras que la permeabilidad de H_2 descendió ligeramente, la selectividad H_2/CH_4 aumentó de 59 de la polisulfona pura hasta 69 de la membrana con UZAR-S1. Otro proceso que se puede realizar sobre el JDF-L1 es el de desagregación: las láminas se cargan negativamente y mediante repulsión electrostática se repelen, obteniéndose láminas individuales de JDF-L1 con las características del material de partida. Con este material se han realizado MMMs de copoliimida 6FDA-4MPD/6FDA-DABA [9, 10] cuya ventaja sobre UZAR-S1 es una mejor orientación de las láminas dentro del polímero sin perjudicar en exceso la permeabilidad ya que las láminas de JDF-L1 tienen tan solo espesores del orden de 100 nm. Se observó cómo las permeabilidades de H_2 y CH_4 disminuyeron con la carga de JDF-L1 y cómo aumentó la selectividad H_2/CH_4 siendo más importante este aumento en las membranas en las que se consiguió una orientación de las láminas de manera perpendicular al flujo del gas. Debido a la importancia que tiene la orientación de las partículas en la membrana, se realizó otro trabajo empleando dos cargas diferentes: esferas de MCM-41 y láminas JDF-L1. En este caso se buscó conseguir una sinergia entre el aumento de permeabilidad que producen las esferas de la sílice mesoporosa ordenada tipo MCM-41 con poros de

2-3 nm y el aumento de selectividad a hidrógeno del JDF-L1 (por sus poros de unos 0,3 nm) al mismo tiempo que el JDF-L1 ayuda a dispersar de manera homogénea las esferas de MCM-41. Se observó que con tan sólo un 2% en peso de JDF-L1 se consigue una distribución homogénea de las esferas a lo largo de todo el espesor de la membrana aumentando la selectividad del H_2 con respecto al CH_4 conforme aumenta la proporción de MCM-41 con un punto óptimo correspondiente al 8% de MCM-41 y 4 % JDF-L1.

Otro campo dentro de la energía en que se está trabajando en la actualidad es en la búsqueda de alternativas para almacenar hidrógeno, y es que el almacenamiento convencional en su forma molecular es complejo y caro debido a la necesidad de emplear altas presiones o a las bajas temperaturas que hay que mantener si se quiere hacer en fase líquida. Esto ha provocado un enorme esfuerzo en el desarrollo de materiales capaces de adsorberlo/almacenarlo y de técnicas lo suficientemente eficientes que permitan su uso tanto en aplicaciones estacionarias como móviles. Entre los nuevos materiales con una alta capacidad de adsorción de H_2 destacan los hidruros metálicos, los carbones activos y los MOFs aunque los materiales laminares también tienen cabida como es el caso del estañosilicato laminar exfoliado UZAR-S4 [3]. En este estudio además se comprobó la importancia del proceso de exfoliación ya que el material sin exfoliar, UZAR-S3, apenas adsorbía un 0,5% en peso de hidrógeno mientras que UZAR-S4, ya exfoliado, almacenaba hasta un 4,2% en peso de hidrógeno. Si bien, este valor de adsorción en peso de hidrógeno no es de los más altos reportados hasta el momento, la principal ventaja de UZAR-S4 es que posee una alta densidad, dando lugar a una capacidad máxima de almacenamiento de H_2 de 26,2 g/L, ya comparable con otros materiales.

3. Calcogenuros metálicos

En los calcogenuros metálicos, los enlaces M-X son covalentes mientras que los enlaces entre las capas del calcógeno son enlaces débiles de tipo Van der Waals, de ahí su relativa facilidad a exfoliarse. Los calcógenos metálicos presentan una química muy versátil, lo que origina un área de investigación muy interesante por su relativa sencillez de

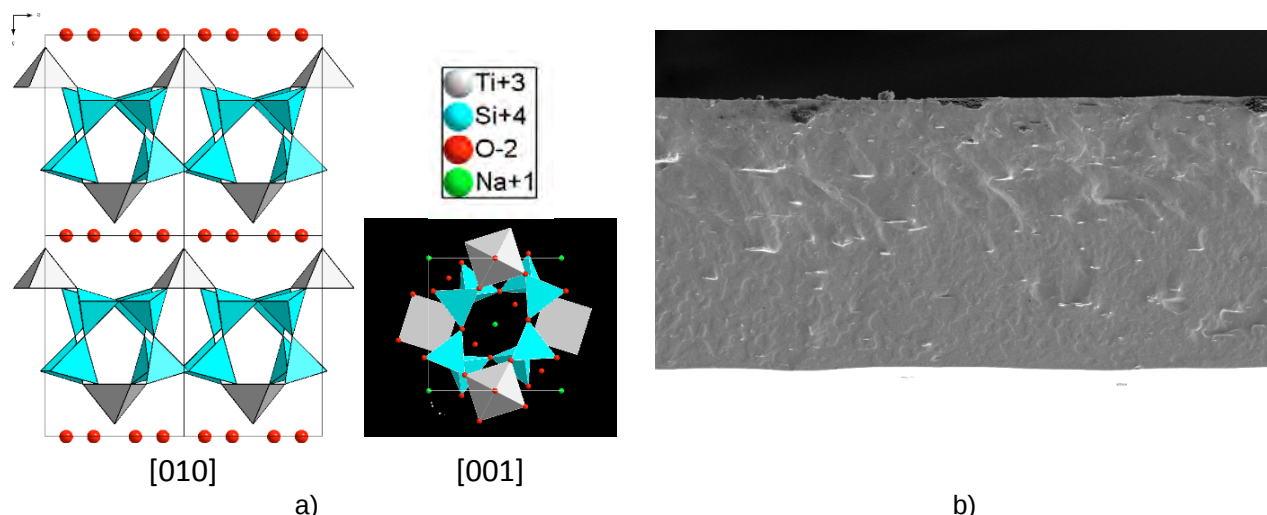


Figura 1. a) Estructura de JDF-L1 obtenida con el software Diamond 3.2 empleando datos cristalográficos de Robert y cols. [11]; b) Imagen SEM de un corte transversal de una membrana mixta polimérica con JDF-L1

Figure 1. a) Structure of JDF-L1 made with Diamond 3.2 using data reported by Roberts et al [11]; b) SEM image of the cross-section of a MMM containing JDF-L1 sheets

obtención. Debido a sus buenas propiedades electrónicas, magnéticas y electroquímicas, tienen un amplio abanico de aplicaciones como la catálisis, el almacenamiento de energía, sensores o la electrónica. En su aplicación a la generación de hidrógeno, Jaramillo y cols. [12] estudiaron los centros activos del sulfuro de molibdeno del que depositaron nanopartículas de diferentes tamaños sobre oro (111) para estudiar la influencia del tamaño y su cobertura sobre el rendimiento de la reacción HER (Reacción de Evolución del Hidrógeno). No se observó una correlación con la cobertura, pero sí con el tamaño, obteniendo un mayor rendimiento con las partículas que mostraban una mayor longitud de arista en relación a su área. En cuanto a su comportamiento con respecto a la energía intercambiada se vio que seguía la tendencia de los metales puros. Una segunda aplicación de los calcogenuros metálicos es el almacenamiento de energía debido a que el espaciado interlaminar de estos materiales da lugar a un entorno muy favorable para albergar moléculas huésped como puedan ser los cationes de litio. Es por ello que se ha investigado mucho sobre los sulfuros de molibdeno y de wolframio como materiales para baterías de litio debido a la facilidad que tienen de albergar cationes litio intercalados entre sus capas. Como contrapartida presentan la desventaja de que presentan un bajo potencial y baja densidad de energía, por lo que su uso como cátodos se encuentra limitado. No obstante, como ánodos si hablamos de las láminas exfoliadas estas presentan una gran estabilidad ya que además pueden adaptarse a cambios en la estructura gracias a que su apilamiento no es rígido. Chang y cols. [13] realizaron compuestos de sulfuro de molibdeno con grafeno con una relación molar 1 a 2 de molibdeno a carbono. Estos compuestos mostraron una capacidad específica muy alta, de 1100 mAh/g con una corriente eléctrica de 100 mA/g y además una muy buena estabilidad con los ciclos. Esta mejora se debe al efecto sinérgico de las láminas de grafeno y sulfuro de molibdeno logrando una estructura muy robusta. En cuanto al uso de calcogenuros en conversión de energía solar, presentan ventajas importantes: un menor coste debido a la abundancia relativamente alta que hay en la Tierra, sus bandgaps directos se encuentran en el intervalo visible y que por su intrínseca flexibilidad estos materiales permitirían construir celdas solares flexibles. Además, las múltiples configuraciones que pueden realizarse, bien variando el número de capas o bien intercalando iones metálicos o moléculas orgánicas, permitirían ajustar las bandas según las necesidades.

4. Conclusiones

Dentro del campo de la energía, los materiales laminares tienen un gran potencial de aplicación relativo a su uso como carga que puede mejorar la permeabilidad y la selectividad en membranas mixtas poliméricas, y con materiales laminares dedicados a la purificación de H_2 con buenos resultados. De hecho existen también materiales laminares tipo OPT (UZAR-S4) con una buena adsorción de H_2 y los calcogenuros metálicos muestran gran versatilidad en aplicaciones como la generación de hidrógeno, el almacenamiento de energía y la conversión de energía solar.

5. Agradecimientos

Los autores desean agradecer el apoyo económico del Ministerio de Economía y Competitividad a través de los proyectos : MAT2007-61028, MAT2010-15870 y MAT2013-40556-R, además al Fondo Europeo de Desarrollo Regional (FEDER), Gobierno de Aragón (DGA) y al Fondo Social (ESF).

6. Referencias

- [1] Rocha J, Lin Z. Micro- mixed octahedral-pentahedral-tetrahedral framework silicates. *Rev Mineral Geochem* 2005; 57:173-201.
- [2] Corcoran EW, Vaughan DEW. Hydrothermal synthesis of mixed octahedral-tetrahedral oxides - Synthesis and characterization of sodium stannosilicates. *Solid State Ionics* 1989; 32-3:423-429.
- [3] Rubio C, Murillo B, Casado-Coterillo C, Mayoral Á, Téllez C, Coronas J, Berenguer-Murcia Á, Cazorla-Amorós D. Development of exfoliated layered stannosilicate for hydrogen adsorption. *Int J Hydrogen Energy* 2014; 39:13180-13188.
- [4] Philippou A, Anderson MW. Structural investigation of ETS-4. *Zeolites* 1996; 16:98-107.
- [5] Rubio C, Casado C, Uriel S, Téllez C, Coronas J. Seeded synthesis of layered titanosilicate JDF-L1. *Mater Lett* 2009; 63:113-115.
- [6] Rubio C, Zornoza B, Gorgojo P, Téllez C, Coronas J. Separation of H_2 and CO_2 Containing Mixtures with Mixed Matrix Membranes Based on Layered Materials *Curr Org Chem* 2015; 18:2351-2363.
- [7] Castarlenas S, Gorgojo P, Casado-Coterillo C, Masheshwari S, Tsapatsis M, Téllez C, Coronas J. Melt Compounding of Swollen Titanosilicate JDF-L1 with Polysulfone To Obtain Mixed Matrix Membranes for H_2/CH_4 Separation. *Ind Eng Chem Res* 2013; 52:1901-1907.
- [8] Rubio C, Casado C, Gorgojo P, Etayo F, Uriel S, Téllez C, Coronas J. Exfoliated Titanosilicate Material UZAR-S1 Obtained from JDF-L1. *Eur J Inorg Chem* 2010; 2010:159-163.
- [9] Galve A, Sieffert D, Staudt C, Ferrando M, Guell C, Téllez C, Coronas J. Combination of ordered mesoporous silica MCM-41 and layered titanosilicate JDF-L1 fillers for 6FDA-based copolyimide mixed matrix membranes. *J Membr Sci* 2013; 431:163-170.
- [10] Galve A, Sieffert D, Vispe E, Téllez C, Coronas J, Staudt C. Copolyimide mixed matrix membranes with oriented microporous titanosilicate JDF-L1 sheet particles. *J Membr Sci* 2011; 370:131-140.
- [11] Roberts MA, Sankar G, Thomas JM, Jones RH, Du H, Chen J, Pang W, Xu R. Synthesis and structure of a layered titanosilicate catalyst with five-coordinate titanium. *Nature* 1996; 381:401-404.
- [12] Jaramillo TF, Jørgensen KP, Bonde J, Nielsen JH, Horch S, Chorkendorff I. Identification of Active Edge Sites for Electrochemical H_2 Evolution from MoS_2 Nanocatalysts. *Science* 2007; 317:100-102.
- [13] Chang K, Chen W. L-Cysteine-Assisted Synthesis of Layered MoS_2 /Graphene Composites with Excellent Electrochemical Performances for Lithium Ion Batteries. *ACS Nano* 2011; 5:4720-4728.

Allanando el camino hacia la producción de biocombustibles de segunda generación

Paving the way to the production of second generation biofuels

A. Veses, T. García*

Instituto de Carboquímica (ICB-CSIC), Miguel Luesma Castán 4, 50180, Zaragoza.

*Corresponding author: tomas@icb.csic.es

Resumen

En este trabajo se presenta una visión sobre los avances y las pautas a seguir en la mejora de los bioaceites obtenidos a partir de la pirólisis de biomasa de origen lignocelulósico para la producción de biocombustibles de segunda generación. Uno de los procesos que está despertando un mayor interés es el craqueo catalítico con zeolitas, debido a que es un proceso que se lleva a cabo a temperaturas moderadas, presión atmosférica y sin aporte externo de hidrógeno. La idoneidad de las zeolitas para esta aplicación se basa en que estos sólidos cristalinos presentan una gran estabilidad hidrotérmica, una acidez controlable definida por su densidad y distribución de sitios ácidos de Brønsted y Lewis, y una estructura porosa desarrollada. Así, mediante el uso de zeolitas diseñadas a medida en las que se conjugan de forma óptima acidez y porosidad, el bioaceite es convertido en un líquido parcialmente desoxigenado constituido principalmente por compuestos aromáticos. Dado que estos compuestos son un pilar fundamental dentro de la industria del petróleo, este líquido podría ser enviado para su procesamiento en refinerías convencionales, donde se producirían los biocombustibles de segunda generación. Por ello, resulta de gran interés conocer los pasos que se han dado hasta la fecha en la optimización de los diferentes parámetros clave de las propiedades de las zeolitas y, de esta manera, poder dar un impulso definitivo al proceso de mejora de los bioaceites pirolíticos de origen lignocelulósico. Es indudable que este impulso permitiría allanar el camino en la producción de biocombustibles de segunda generación, como un complemento de carácter sostenible a la producción de combustibles líquidos a partir de fuentes fósiles.

Abstract

An overview of the progress and guidelines to follow during the upgrading of lignocellulosic biomass pyrolysis liquids to second-generation biofuels is presented in this study. One of the processes gaining greater interest is zeolite catalytic cracking since this process is carried out at moderate temperatures, atmospheric pressure and without extra hydrogen consumption. The suitability of the zeolites on this process is based on the fact that these solids present high hydrothermal stability, controllable acidity, determined by the density and distribution of Brønsted and Lewis acid sites, and a developed porous structure. Thus, the use of custom-made zeolites, where both acidity and porosity are optimized, allows transforming the pyrolytic bio-oil in a partially-deoxygenated liquid, mainly consisting of aromatics compounds. Since these compounds are the building blocks of the petrochemical industry, this liquid could be further processed in

conventional refineries, where second-generation bio-fuels would be produced. For these reasons, it is of great interest to know the current strategies applied in the optimization of the different key parameters of the zeolites. These data could help to give a definitive boost to the upgrading process of pyrolytic lignocellulosic bio-oils. There is no doubt that this impulse would contribute to paving the way to the production of second generation biofuels, as a sustainable complement to the production of liquid fuels derived from fossil fuels.

1. Introducción

Los combustibles fósiles son la mayor fuente de energía primaria en la actualidad. Sin embargo, su extracción y utilización conlleva asociado un grave impacto medioambiental. Además, el creciente aumento de la demanda de energía, especialmente en el sector transporte, junto con la limitación de las reservas de combustibles fósiles, dan lugar a un grave problema que precisa de una solución sostenible. En este sentido, el uso de energías renovables puede resultar beneficioso, no sólo reduciendo el impacto medioambiental asociado a los combustibles fósiles, sino también porque están distribuidas sobre la superficie de la tierra de una manera más uniforme y, además, porque su explotación requiere de la instalación de tecnologías con menores inversiones de capital. Entre todas las disponibles, la energía procedente de la biomasa residual lignocelulósica (forestal o agrícola) es una de las alternativas más prometedoras debido a diversos motivos entre los que se incluye su relativamente gran abundancia mundial, la no competencia con el mercado alimentario, su relativamente bajo coste y su balance neutro de emisiones de CO₂.

Dentro de los distintos procesos existentes para la valorización de la biomasa lignocelulósica, en los últimos años está surgiendo un renovado en el proceso de pirólisis. Así, la pirólisis se está mostrando como una alternativa más atractiva que la combustión directa o la gasificación, debido a que junto a una valorización energética, se produce una valorización material de los residuos en forma de un biochar y de un bioaceite, los cuales pueden ser almacenados y transportados fácilmente para su posterior utilización, reduciendo considerablemente los costes asociados al manejo y transporte de biomasa [1]. Si bien el uso y las aplicaciones del biochar son de gran interés, esta comunicación se centrará únicamente en los bioaceites y, en concreto, en dar una visión sobre el estado actual del arte en la producción de biocombustibles de segunda generación mediante el craqueo catalítico de estos bioaceites. Estos nuevos combustibles de carácter sostenible, obtenidos a partir de residuos agrícolas o forestales, pueden llegar a ser una parte de la solución

al problema de sostenibilidad generado por el uso creciente de los combustibles fósiles, ya que con un procesamiento adecuado podrían ser incorporados a las actuales infraestructuras de producción. La clave está en desarrollar procesos que puedan convertir la biomasa de una manera sostenible y eficiente.

Además conviene tener presente, que a todo lo expuesto hasta este momento, hay que sumar los intentos de la Unión Europea para reducir las emisiones de gases de efecto invernadero, promoviendo el uso de los biocombustibles. En concreto, se ha fijado como objetivo que un 10% de la energía total sea de origen renovable para el año 2020 [2]. La implementación de los biocombustibles de segunda generación, no sólo contribuiría a reducir la emisión de gases de efecto invernadero, sino que también se evitarían los problemas generados por el desarrollo de los biocombustibles de primera generación, biodiesel o bioetanol, como son la competencia con el mercado alimenticio y el consumo excesivo de dos recursos naturales de gran interés para la biodiversidad tales como la tierra de cultivo y el agua. Por todo esto, el uso del proceso de pirólisis de biomasa residual lignocelulósica para la producción de un bioaceite que pueda ser aprovechado para la producción de un biocombustible de segunda generación se ha fijado como un reto tecnológico de la sociedad actual. Sin embargo, todavía quedan numerosas dificultades tecnológicas que necesitan ser resueltas por la comunidad científica, entre las que destaca la búsqueda de catalizadores de alta eficiencia que presenten un comportamiento estable en la producción de estos biocombustibles.

2. Bioaceites

El líquido procedente de la pirólisis de biomasa, también conocido como bioaceite, posee un gran potencial de cara a su comercialización, no sólo para la producción de combustibles sino también como fuente de productos químicos. El bioaceite presenta una densidad de energía volumétrica que es al menos 4 ó 5 veces mayor que la biomasa sólida, lo que hace que una vez producido pueda ser transportado y almacenado de forma más económica y sencilla, convirtiéndole en un potencial vector energético de carácter renovable. Sin embargo, el bioaceite presenta unas propiedades extremadamente diferentes a las de aquellos combustibles líquidos comerciales procedentes de combustibles fósiles, no solo físicamente, sino también en cuanto a su composición química, lo que impide sobremanera su aplicación directa en las presentes infraestructuras. Este líquido se caracteriza por tener un alto contenido de agua (hasta un 30% en peso), un pH ácido debido a la presencia mayoritaria de ácidos carboxílicos y fenoles, y un poder calorífico que es aproximadamente la mitad de los combustibles convencionales. Otro grave problema que dificulta sobremanera su almacenamiento es que se trata de una matriz compleja con una alta inestabilidad química, debido a la presencia de distintos tipos de compuestos oxigenados que reaccionan entre ellos para dar lugar a la formación de resinas [3]. Por último, conviene mencionar que estos bioaceites no son miscibles con otros combustibles convencionales debido a su alta polaridad. En la Tabla 1, se muestra una comparación entre las propiedades de los líquidos de pirólisis y dos de los combustibles

convencionales ampliamente implementados en la industria del motor, como son la gasolina y el diésel. El alto contenido de oxígeno se postula como el origen de los problemas del bioaceite, sin embargo, el problema no radica solamente en la cantidad, sino también en la manera en la que está presente. Todo esto nos lleva a la conclusión de que en el planteamiento inicial de todo proceso de mejora de los bioaceites sea necesario, no solamente reducir en la mayor extensión posible el contenido de oxígeno de los bioaceites (desde un 45% hasta al menos un 7% que lo haga miscible con corrientes de refinería para su posterior procesamiento), sino también, o en el peor de los casos al menos, asegurar una transformación de los diferentes grupos funcionales oxigenados indeseables en otros más deseables que presenten una mayor estabilidad en el almacenamiento e incluso faciliten su miscibilidad con corrientes de refinería para su posterior procesamiento.

Tabla 1. Propiedades del bioaceite, el diesel y la gasolina.

Table 1. Bio-oil, diesel and gasoline properties.

Propiedad	Bioaceite	Diesel	Gasolina
H ₂ O (% en peso)	15-30	<0.1	<0.1
pH	2.5	5-6	5.5
TAN (mg KOH/g)	90-110	0.30	0.25
Análisis elemental			
C (% en peso)	54-58	86.6	84.5
H (% en peso)	5.5-7.0	13.3	13.1
N (% en peso)	0-0.2	1.8	-
O (% en peso)	35-40	0.0065	-
PCS (MJ/kg)	16-19	43-45	45-47
Densidad (kg/L)	1.2	0.838	0.723
Viscosidad 40°C (cP)	40-100	2.1	0.12
Peso molecular (kg/kmol)	370-550	203.7	100-105
Saturados (%)	21.3	64.2	46.9
Aromáticos (%)	6.0	29.8	36.2
Polares (%)	72.7	6.0	13.4
Número de cetano	5-25	50	5-20
Número de octano	-	-	95-98
Flash point (°C)	40-110	60.5	-45.0

3. Craqueo catalítico con zeolitas

El craqueo catalítico con zeolitas se presenta como uno de los procesos más prometedores para la mejora del bioaceite, hecho que queda constatado a partir del aumento exponencial que se ha dado en el número de artículos publicados en los últimos años con esta temática (ver Figura 1). Este proceso que está enfocado en reducir en la mayor medida posible su alto contenido de oxígeno, se lleva a cabo en presencia de un catalizador a temperaturas moderadas, presión atmosférica y sin la necesidad de un aporte de H₂. El proceso de craqueo catalítico puede realizarse de manera "ex situ" en el que los vapores generados durante el proceso de pirólisis son pasados por un lecho de catalizador, o de forma "in situ", también conocido como "pirólisis catalítica", en el que el catalizador y la biomasa son alimentados de forma conjunta al reactor de pirólisis. El proceso "ex situ" presenta diversas ventajas tales como

que se da un mejor control de las condiciones del proceso, se evita el contacto de la fracción sólida y/o cenizas con el catalizador y se produce un menor consumo del catalizador, permitiendo la posibilidad de diseñar catalizadores a medida. Sin embargo, también presenta algunas desventajas, ya que se ha observado cómo, en general, se produce un menor rendimiento a biocombustible y una mayor deposición de coque sobre la superficie del catalizador.

El proceso "ex situ" para la producción de biocombustibles de segunda generación está directamente relacionado con el craqueo catalítico en lecho fluidizado (FCC), uno de los procesos de conversión más importantes de la industria del refino de petróleo, donde el uso de materiales zeolíticos para la conversión de fracciones pesadas del petróleo a fracciones más valiosas es generalizado. Desafortunadamente, todos los intentos en extrapolar el proceso FCC al craqueo catalítico de bioaceites no han llegado a ser totalmente satisfactorios, debido a las grandes diferencias existentes entre las propiedades de ambas materias primas, que hacen que los catalizadores FCC no presenten unas prestaciones adecuadas [4]. En el caso del craqueo catalítico del bioaceite, si bien las zeolitas también se presentan como los candidatos más prometedores, debido especialmente a su gran estabilidad hidrotérmica, su acidez controlable, su estructura porosa y su organización cristalina, estas propiedades de los materiales deben ser de nuevo diseñadas a medida para esta aplicación. El proceso catalítico tiene lugar en los sitios activos de las zeolitas, tratándose de un mecanismo complejo donde diferentes reacciones se producen de forma simultánea, debido a la gran diversidad de compuestos con distintas funcionalidades presentes en los bioaceites. Varios estudios [4] han reportado que durante este proceso tienen lugar reacciones de craqueo, hidrodeoxigenación, hidrogenación, deshidratación, descarboxilación, decarbonilación y polimerización [5], dando lugar a una reducción del contenido de oxígeno de los biocombustibles, que es eliminado en forma de CO , CO_2 o agua, e incrementando la producción de compuestos aromáticos sin la necesidad de un aporte externo de H_2 . Algunos ejemplos de este tipo de reacciones se pueden encontrar en la Figura 2. Normalmente, las temperaturas del proceso varían entre 300 y 600°C [4]. Es importante una optimización de la temperatura del proceso que permita controlar el grado de craqueo, ya que si bien altas temperaturas suelen favorecer la selectividad a compuestos aromáticos, también se incrementa considerablemente la producción de gases ligeros y de depósitos de carbón en el catalizador, con lo que, en definitiva, se reduce el rendimiento global a compuestos aromáticos y, además, se reduce la estabilidad del catalizador. De la misma forma, es necesario llevar a cabo una optimización de los tiempos de residencia de los vapores en el lecho del catalizador. Así, si bien el proceso catalítico necesita tiempos de residencia relativamente altos, un tiempo de residencia demasiado alto lleva a la formación de depósitos de carbón sobre el catalizador [6].

Los primeros pasos en la búsqueda de un catalizador óptimo para esta aplicación se basaron en la utilización de zeolitas con diferentes topologías. Dentro de los diferentes materiales zeolíticos utilizados, se pudo

observar como las zeolitas de tipo ZSM-5 poseían un tamaño de poro ideal y una acidez idónea, para favorecer las reacciones de craqueo y aromatización en la producción de compuestos aromáticos con un ciclo aromático, mejorando de esta manera la calidad final de los biocombustibles obtenidos [4]. Para estos sólidos, se ha observado que una densidad de sitios ácidos de Brønsted intermedia, como aquella observada para zeolitas con relaciones Si/Al entre 15 y 25, incrementaba considerablemente la selectividad y el rendimiento a compuestos aromáticos durante el proceso catalítico.

El siguiente paso en la búsqueda de una zeolita con mejores prestaciones, se dirigió hacia la creación de una red secundaria de mesoporos. De esta forma se podría mejorar la accesibilidad a los sitios ácidos de la zeolita por parte de aquellos compuestos orgánicos de gran tamaño presentes en los bioaceites, que presentaban problemas de difusión. Así, se pudo observar como el desarrollo de mesoporosidad demostró ser beneficioso en el proceso de desoxigenación de los bioaceites, incrementando considerablemente el rendimiento a compuestos aromáticos [7]. Además, se ha demostrado recientemente que no solamente el desarrollo de la mesoporosidad y la accesibilidad a los puntos ácidos son parámetros clave que conducen a la mejora de los bioaceites, sino que también hay una interacción entre acidez y porosidad que debe ser considerada para producir un material óptimo. En concreto, se ha demostrado que la acidez Brønsted en la superficie externa y/o en las paredes de los mesoporos es el parámetro que controla la producción de compuestos aromáticos en zeolitas ácidas de porosidad jerarquizada [8].

Otra ruta para diseñar un catalizador óptimo conlleva la incorporación de elementos metálicos en las zeolitas, ya sea como cationes de intercambio o como nanopartículas en la superficie externa del catalizador. De este modo, se lleva a cabo la incorporación de nuevos puntos activos que, junto con los sitios ácidos ya presentes en la estructura cristalina de la zeolita, podrían llegar a mejorar las propiedades del líquido final [9]. Es decir, esta ruta se basa en el concepto de catalizadores bifuncionales, en los que las distintas especies activas puedan promover la existencia de reacciones en cascada sobre un único material, de manera que se mejore la producción de compuestos aromáticos y, por tanto, el grado de desoxigenación de los bioaceites. Gran parte de los trabajos realizados hasta la fecha se basa en la incorporación de metales de transición como son el Co y especialmente el Ni [10] [11] [12] a zeolitas ZSM-5, metales conocidos por su remarcable actividad en procesos de hidrogenación. Incorporando estas especies en forma de nanopartículas en la superficie de la zeolita, se han encontrado efectos positivos en la desoxigenación de bioaceites, así como ligeros aumentos en la producción de compuestos aromáticos. Estos efectos positivos se han relacionado con el hecho de que se promueven las reacciones de hidrodeoxigenación sobre las nanopartículas de Co_3O_4 y NiO soportadas en la superficie del catalizador [10]. También se han encontrado efectos positivos en el rendimiento a la fracción aromática mediante la incorporación de Mg, Cu, Fe, Pd o Pt [9] [11], a zeolitas ZSM-5. De forma general, se ha observado que el aumento

de la fracción aromática es atribuido a que se promueve la existencia de reacciones en cascada entre las especies metálicas y la acidez Brønsted de la zeolita. Siguiendo esta línea, hay que destacar el uso de zeolitas ZSM-5 intercambiadas con Ga [13]. Para este material, se ha observado que la presencia de Ga en las posiciones de intercambio favorece las reacciones de decarbonilación de aldehídos a olefinas, que posteriormente dan lugar a la formación de aromáticos mediante reacciones de oligomerización y aromatización producidas en los sitios ácidos de Brønsted de la zeolita. Como resultado, se produce uno de los mayores rendimientos a la fracción aromática observado hasta la fecha en la producción de biocombustibles de segunda generación a partir de bioaceites [13].

Por último, conviene destacar que aunque la mesoporosidad y la incorporación de especies metálicas han demostrado ser favorables por separado en los procesos de mejora de bioaceites, el uso de catalizadores bifuncionales que presenten una red secundaria de mesoporos junto con especies metálicas, es todavía muy limitado, por lo que se abre una nueva vía de investigación de gran interés para la comunidad científica. En este sentido, el potencial de estos materiales ha quedado demostrado recientemente por varios autores. Así, en primer lugar, se ha demostrado que el uso de una zeolita mesoporosa ZSM-5 intercambiada con Ga promueve la producción de compuestos aromáticos, alcanzándose rendimientos, así como grados de desoxigenación, mayores que aquellos conseguidos bien con la zeolita de porosidad jerarquizada ácida, bien con la zeolita microporosa ZSM-5 intercambiada con Ga [14]. Por otro lado, también se ha demostrado recientemente que la incorporación de Mg como catión de intercambio dentro de la estructura de una zeolita ZSM-5 mesoporosa, lleva a mayores grados

de desoxigenación de los bioaceites. Este hecho se ha relacionado con que la presencia de cationes Mg en las posiciones de intercambio de la zeolita ZSM-5 jerarquizada, favorece las reacciones de quetonización de ácidos con aldehídos para producir cetonas [15], que presentan menores contenidos en oxígeno que los compuestos oxigenados de partida así como una mayor estabilidad en el almacenamiento. De este modo, aunque queda demostrada la gran importancia que puede llegar a tener la incorporación de elementos metálicos como nuevos puntos activos en zeolitas de porosidad jerarquizada; todavía se hace necesario seguir investigando en el desarrollo de nuevos materiales para la producción de biocombustibles de segunda generación a partir de bioaceites, en los que se combinen de forma exitosa las propiedades de estos nuevos puntos activos, junto a las propiedades intrínsecas de las zeolitas.

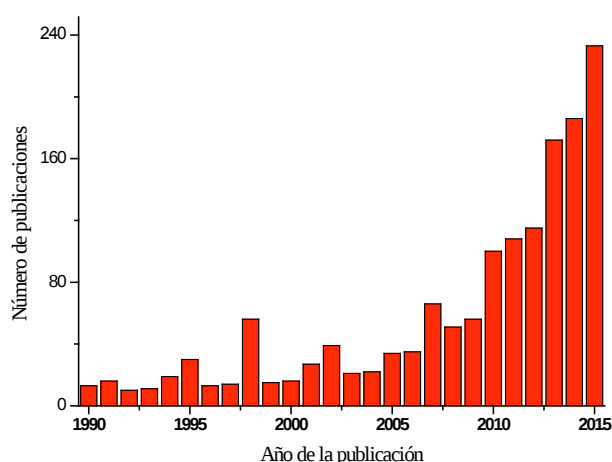


Figura 1. Número de publicaciones atendiendo a la búsqueda: Bioaceite Zeolite Cracking.

Figure 1. Number of publications related to the search: Bio-oil Zeolite Cracking.

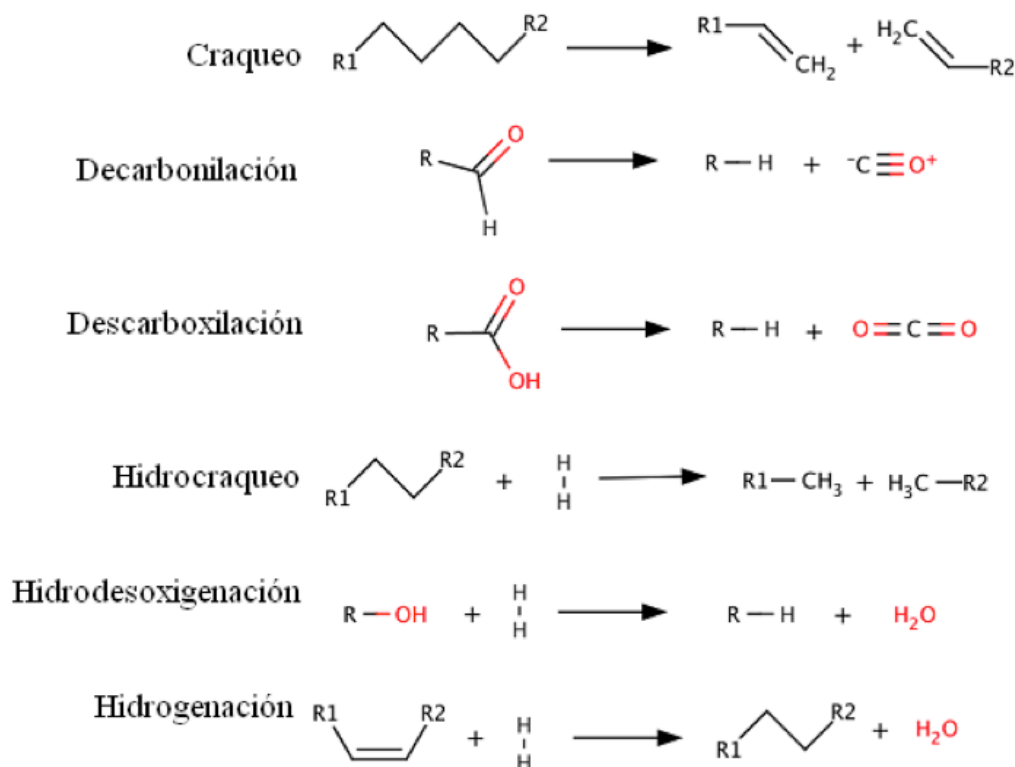


Figura 2. Reacciones representativas en el proceso de craqueo catalítico del bioaceite.

Figure 2. Representative catalytic cracking reactions of bio-oils.

4. Conclusiones

El proceso de craqueo catalítico del bioaceite se presenta como una posible solución al problema medioambiental asociado con el uso de los combustibles fósiles, y como un método sostenible de producción de nuevos combustibles en fase líquida complementarios a dichos combustibles. Si bien es cierto que se están realizando grandes avances en el desarrollo de catalizadores específicos para el proceso de craqueo catalítico del bioaceite, todavía queda camino por recorrer hasta poder llevar el proceso a escala industrial. En este sentido, la utilización de catalizadores bifuncionales basados en zeolitas jerarquizadas en las que se incorporen distintas especies activas que puedan actuar en cascada hacia la producción de compuestos aromáticos, parece ser una de las líneas de investigación con mayor potencial de mejora. No obstante, conviene dejar claro que en la búsqueda de este catalizador ideal, no sólo se deberá incrementar la eficiencia del mismo, dando lugar a una mayor producción de biocombustibles de segunda generación con mejores prestaciones, sino que también deberá demostrar una alta estabilidad en las condiciones de proceso.

5. Referencias

- [1] Bridgwater AV, Peacocke GVC. Fast pyrolysis processes for biomass. *Renew Sust Energy Rev* 2000; 4: 1–73.
- [2] DIRECTIVA 2009/28/CE del parlamento europeo y del consejo de 23 de abril de 2009.
- [3] Bridgwater AV. Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading. *Biomass Bioenerg* 2012; 38: 68–94.
- [4] Mortensen, PM, Grunwaldt JD, Jensen PA, Knudsen KG, Jensen AD. A review of catalytic upgrading of bioaceite to engine fuels. *Appl Catal A* 2011; 407: 1–19.
- [5] Dickerson T, Soria J. Catalytic Fast Pyrolysis: A Review. *Energies* 2013; 6: 514–538.
- [6] Vitolo S, Bresci B, Seggiani M, Gallo MG. Catalytic upgrading of pyrolytic oils over HZSM-5 zeolite: behaviour of the catalyst when used in repeated upgrading-regenerating cycles. *Fuel* 2001; 80: 17–26.
- [7] Lee, H. I.; Park, H. J.; Park, Y. K.; Hur, J. Y.; Jeon, J. K.; Kim, J. M. Synthesis of highly stable mesoporous aluminosilicates from commercially available zeolites and their application to the pyrolysis of woody biomass. *Catal. Today* 2008, 132, 68–74.
- [8] Puértolas B, Veses A, Callén MS, García T, Mitchell S, Pérez-Ramírez, J. Porosity-acidity interplay in hierarchical ZSM-5 zeolites for crude bioaceite valorization to aromatics. *ChemSusChem* 2015; 8: 3283–3293.
- [9] Rezaei PS, Shafaghat H, Daud WAW. Production of green aromatics and olefins by catalytic cracking of oxygenate compounds derived from biomass pyrolysis: A review. *Appl Catal A* 2014; 469: 490 – 511.
- [10] Iliopoulou EF, Stefanidis SD, Kalogiannis KG, Delimitis A, Lappas AA, Triantafyllidis KS Catalytic upgrading of biomass pyrolysis vapors using transition metal-modified ZSM-5 zeolite. *Appl Catal B* 2012; 127: 281–290.
- [11] Veses, A.; Puértolas, B.; Callén, M. S.; García, T. Catalytic upgrading of biomass derived pyrolysis vapors over metal-loaded ZSM-5 zeolites: Effect of different metal cations on the bio-oil final properties. *Microp Mesop Mat* 2015, 209, 189–196.
- [12] Valle B, Gayubo AG, Aguayo, Olazar M, Bilbao J. Selective Production of Aromatics by Crude Bioaceite Valorization with a Nickel-Modified HZSM-5 Zeolite Catalyst. *Energy Fuels* 2010; 24: 2060–2070.
- [13] Cheng Y-T, Jae J, Shi J, Fan W, Huber GW. Production of renewable aromatic compounds by catalytic fast pyrolysis of lignocellulosic biomass with bifunctional Ga/ZSM-5 catalysts. *Angew Chem Int Ed* 2012; 51: 1387–1390.
- [14] Li, J.; Yu, Y.; Li, X.; Wang, W.; Yu, G.; Deng, S.; Huang, J.; Wang, B.; Wang, Y. Maximizing carbon efficiency of petrochemical production from catalytic co-pyrolysis of biomass and plastics using gallium-containing MFI zeolites. *Appl. Catal., B* 2015, 172–173, 154–164.
- [15] Veses, A, Puértolas B, López JM, Callén MS, Solsona B, García T. Promoting the deoxygenation of bioaceite by metal-loaded hierarchical ZSM-5 zeolites. *ACS Sustain Chem Eng*, 2016, doi: 10.1021/acssuschemeng.5b01606.

Advanced carbon materials for gas storage and space cryocoolers applications

Materiales carbonosos avanzados para el almacenamiento de gases y aplicaciones espaciales

D. Lozano-Castelló*

Departamento de Química Inorgánica e Instituto Universitario de Materiales Universidad de Alicante. Ap. 99, E-03080, Alicante, Spain.

*Corresponding author: d.lozano@ua.es

Abstract

Performance of advanced carbon materials in two applications, storage of H_2 and space cryocoolers are reported, concluding that carbon material properties must be designed for the adsorption of the corresponding gas (H_2 and He) at high pressures and different temperatures. Results shown here remark the importance of optimizing the porous texture (mainly the micropore volume and the micropore size distribution) and density of the materials for achieving high capacities in gravimetric basis, and volumetric, respectively (in all cases the adsorbent is confined in a limited volume).

Resumen

El comportamiento de materiales carbonosos avanzados en dos aplicaciones (almacenamiento de hidrógeno y aplicación espacial) ha puesto de manifiesto que las propiedades de los materiales carbonosos se deben diseñar para la adsorción del correspondiente gas (H_2 and He) a alta presión y diferentes temperaturas. Los resultados remarcen la importancia de optimizar la textura porosa (principalmente volumen de microporos y distribución de tamaño de la microporosidad) y densidad de los materiales para alcanzar altos valores de capacidades en base gravimétrica, y volumétrica, respectivamente, (en todos los casos, el adsorbente está confinado en un volumen restringido).

1. Introduction

H_2 could be used as a substitute of fuel oil in the vehicles, but the main drawback of its use is their storage in the vehicular fuel tank. H_2 can be stored as an adsorbed phase in porous materials filling the storage vessel. The search for a suitable porous material, in terms of further improving the storage volumetric energy density and lowering the adsorbent cost to the end use, is currently an active area of research. The Department of Energy of the United States (DOE) has established different targets for H_2 storage systems, including the minimum "gravimetric" and "volumetric" capacities and the reversibility of the charging/discharging processes. Thus, to cover the same range than commercially available cars, the DOE storage target for hydrogen is set at 9 wt. % of stored hydrogen and a volumetric density of 0.081 kg H_2 /L [1]. The more recently calculated values for "Light-Duty vehicles" reduce the targets down to 5.5 wt.% of H_2 and 0.040 kg H_2 /L [2]. In Europe, the targets are less restrictive and in the European Hydrogen and Fuel Cell Strategic Research Agenda and Deployment Strategy, S. Barret pointed out an energy density value of 1.1 kW h/L, that is equivalent to a volumetric hydrogen storage capacity of about 0.033 kg H_2 /L [3].

A new and very singular application of activated carbons (ACs) is its use in an adsorption compressor. The European Space Agency is developing a space interferometer that requires a cooling system cooling to around 4.5 K. Such a cooling system must be mechanically vibration-free so as not to disturb the sensitive optical system [4]. A sorption cooler is a favourite option because, having no moving parts, it is essentially vibration-free. The key component of such sorption cooler is the sorption compressor, which is based on a solid that adsorbs a large amount of gas and, by subsequent electrical heating, creates a high pressure inside the closed vessel. In this sense the University of Twente, the University of Alicante and the Dutch Space were working to develop a breadboard 4.5 Kelvin sorption cooler for the European Space Agency (ESA) [5,6]. It uses an AC because of its high adsorption capacity. Of course, the selection of the adsorption material is a key point, since the performance of the sorption compressor is very much influenced by the characteristics of the material used. For both applications, sorption cooler and hydrogen storage application, the porous texture (micropore volume, micropore size distribution) and the density of the carbon materials were demonstrated to be crucial parameters to optimize the performance [5,7].

2. Hydrogen storage on Activated Carbons

As mentioned in the introduction, the hydrogen storage systems not only have to achieve the target in gravimetric basis but also in a volumetric one. From an application point of view it is much more relevant to compare storage data on a volume-specific rather than on a weight-specific storage capacity basis, because hydrogen storage would be carried out in a material filled vessel. Thus, the packing density of the materials is crucial, and in general, for porous carbons, decreases with the porosity development [8-11].

Using the values of packing density, hydrogen adsorption capacities at 77 K and up to 4 MPa in volumetric basis were estimated for a series of activated carbons (ACs), prepared by KOH activation of an anthracite, and activated carbon monoliths (ACMs). These values are presented in Figure 1 versus the micropore volume, together with the hydrogen adsorption capacities in gravimetric basis. It is clearly seen that the hydrogen adsorption capacity in gravimetric basis (wt.%) at 77 K and at pressures up to 4 MPa follows a good correlation with the total micropore volume, obtaining the highest value for the sample with the highest micropore volume. On the other hand, for the data in volumetric basis (g/l) it can be seen that the maximum hydrogen adsorption does not correspond to the sample with the highest

micropore volume. The maximum in volumetric basis corresponds to samples with a relatively high porosity and packing density. Thus, according to these results, in order to get a maximum hydrogen adsorption capacity in volumetric basis we should choose an activated carbon with a good balance between porosity development and packing density or, in other words, an activated carbon presenting, simultaneously, high micropore volume and high packing density. This Figure contains also the values obtained with an ACM, which presents high porosity and also high density. The maximum value obtained for this material is 29.7 g/l.

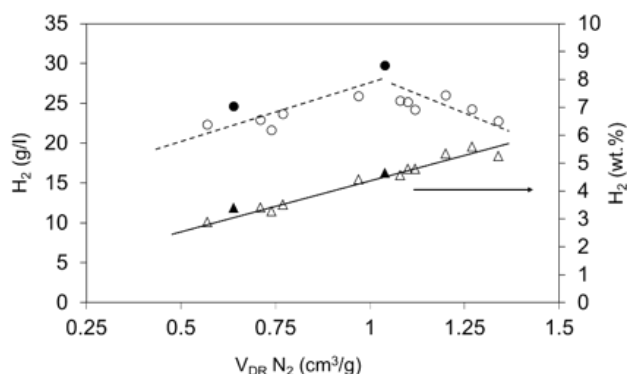


Fig. 1. Amount of hydrogen adsorbed at 77 K and 4 MPa (in volumetric and gravimetric basis) versus the total micropore volume. Empty symbols correspond to powder ACs and full symbols to ACMs

Fig.1. Cantidad de hidrógeno adsorbida a 77 K y 4 MPa (en base volumétrica y gravimétrica) frente al volumen de microporos totales. Símbolos vacíos corresponden a carbones activados en polvo y símbolos llenos a monolitos de carbón activados

The results presented so far both in gravimetric and volumetric basis, correspond to the adsorption excess of hydrogen on different solids at different temperatures and pressures. However, a more important parameter from an application point of view, which is rarely found in the literature, is the total storage capacity. The storage capacity in a specified volume filled with a physisorption-based hydrogen carrier is the sum of the capacity due to adsorption on the solid surface and the volumetric capacity due to compression in the void space [12]. The void space per unit volume (V_s) was assessed using the packing density (r_p) and the skeleton density (r_s) of adsorbent ($V_s = 1 - r_p/r_s$). The packing density of the materials was measured as described elsewhere [9,13,14]. The skeleton density of the activated carbons was determined by the helium expansion method. Figure 2 includes the total hydrogen storage capacity of a super activated carbon at 298 K and at 77 K on the basis of a 1 l container. This Figure also includes the amount of hydrogen stored just by compression and the adsorption excess data, based on the weight of carbon in the 1 l container (the packing density of activated carbon is 0.5 g/cm³). It can be seen that storage of hydrogen at room temperature and 77 K achieves considerable enhancement due to both adsorption and compression. The total storage capacity of a 1 l container filled with carbon powder is 16.7 g H₂ at 19.5 MPa and 298 K and 38.8 g H₂ at 4 MPa and 77 K. In the case of the best sample prepared obtained in our laboratory in terms of volumetric values (the activated carbon monolith), the total storage capacity of a 1 l container filled with this material is 39.3 g H₂ at 4 MPa and 77 K. Interestingly,

this value of volumetric hydrogen storage capacity is almost 1.2 times higher than the European target for on-board hydrogen storage systems (33 g H₂/L). Considering the good results obtained with these materials, our effort now focuses on optimizing monoliths preparation and properties.

If the weight percentage of total H₂ stored on the powder activated carbon at 298 K is assessed from the hydrogen adsorption isotherms measured up to 50 MPa, the values obtained are 3.2 wt.% and 6.8 wt.% at 20 MPa and 50 MPa, respectively. Very high pressures (50 MPa) are required to approach to the DOE target at room temperature with a KOH-activated carbon. On the other hand, at 77 K, this sample gave very interesting values of H₂ stored at a quite low pressure (4MPa), 8.0 wt.%.

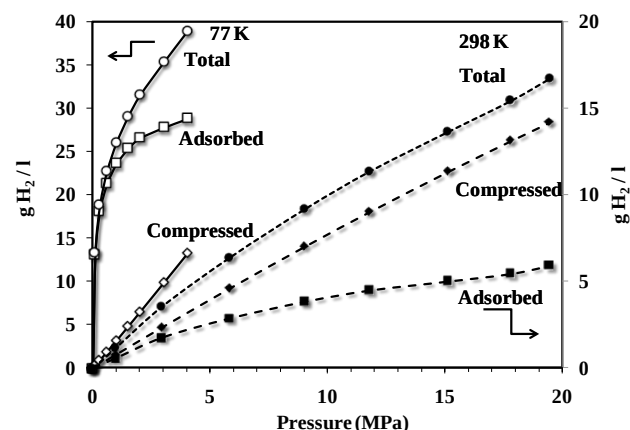


Fig. 2. Total hydrogen storage capacity of a superactivated carbon (prepared by KOH activation) on the basis of a 1 l container at 298 K (right Y-axis) and 77 K (left Y-axis).

Fig. 2. Capacidad de almacenamiento de hidrógeno total de un carbón superactivado (preparado por activación con KOH) en un depósito de 1 litro a 298 K (eje Y derecho) y 77 K (eje Y izquierdo).

It can be observed that the preparation of a series of KOH-activated carbons with a wide variety of properties has allowed us to select very good materials for different hydrogen adsorption conditions, remarking the importance of developing materials with suitable porosity for this application. All these results confirm that ACs are promising candidates for hydrogen storage for on-board vehicles.

3. Space Criooolers

As mentioned in the Introduction, the European Space Agency (ESA) is developing a cooling system (cooling to around 4.5 K). To reach such low temperature, a two-stage vibration-free sorption He/H₂ cooler has to be designed with a suitable AC [15]. In this section, an example corresponding to the development of such an adsorbent is presented. The detailed results of the study have been published elsewhere [5-7].

A sorption cooler has two parts: (i) a cold stage; and (ii) a sorption compressor. A sorption compressor can be described as a thermodynamic engine that transfers thermal energy to the compressed gas in a system without moving parts. Its operation is based on the principle that large amounts of gas can be adsorbed on certain solids such as highly porous ACs. The amount of gas adsorbed is a function of temperature and pressure. If a pressure container is filled with an adsorbent and gas is adsorbed at low temperature

and pressure, then high pressure can be produced inside the closed vessel by an increase in the adsorbent temperature. Subsequently, a controlled gas flow out of the vessel can be maintained at high pressure by a further increase in temperature until most of the gas is desorbed.

ACs are obviously very interesting candidates for this application. They have to satisfy three essential requirements: (i) a large adsorption capacity per mass of adsorbent; (ii) a minimum void volume; and (iii) very good mechanical properties.

In order to optimise AC properties for this application, studies with samples prepared from different raw materials (anthracite and bituminous coals) and using different activation processes (KOH, NaOH and CO_2 as activating agent) were carried out. To predict their adsorption performance, helium adsorption isotherms at different temperatures ((from 20 K up to 150 K) and high pressures (up to 3.5 MPa) were measured as explained elsewhere [7]. As an example, Figure 3 shows these isotherms corresponding to an AC prepared by anthracite activation. According to the conditions needed in the compressor stage, we are interested in obtaining a material with a maximum helium adsorption capacity at 2 bar (0.2 MPa) and 50 K (adsorption stage) and a minimum adsorption capacity at 13 bar (1.3 MPa) and 120 K (desorption stage). Moreover, the density of the material should be maximized. Then, the selected AC was combined with a binder to prepare an ACM with suitable mechanical properties for machining. The best adsorption capacity were obtained with an activated carbon monolith with relatively high development of porosity and, most importantly, with high narrow micropore volume assessed by CO_2 adsorption at 273 K. This material also presents quite high density (0.7 g/cm^3). A very high activation degree of the material is not desired because the density of the material becomes low. In addition to the porous texture characterization and helium adsorption isotherms for the ACs, the ACM was submitted to a complementary mechanical characterization that included the following tests: maximum compression strength and strain, vibration, pressure drop and thermal expansion [7].

Interestingly, the procedure and binder used to prepare the ACM was very successful because: (i) it does not considerably modify the adsorption/desorption properties of the AC used; (ii) it causes a significant increase in the density of the material (0.70 g/cm^3 for the monolith ACM vs. 0.46 g/cm^3 for the AC); (iii) it allows for the formation of a dense monolith, easy to machine, maintaining good adsorption characteristics, having good mechanical properties and; (iv) presenting a low pressure drop and a low thermal expansion [7]. As a result, the ACM prepared achieved the target performance properties for being used in a sorption compressor.

A sorption cooler was built in the project using the ACM prepared from our study. Such cooler delivered 4.5 mW at 4.5 K with a long-term temperature stability of 1 mK and an input power of 2 W. It operated continuously for a period of 2.5 months and did not show any sign of performance degradation, performing well within all the specifications imposed by ESA. A more extensive discussion of tests on the developed breadboard cooler is given elsewhere [5].

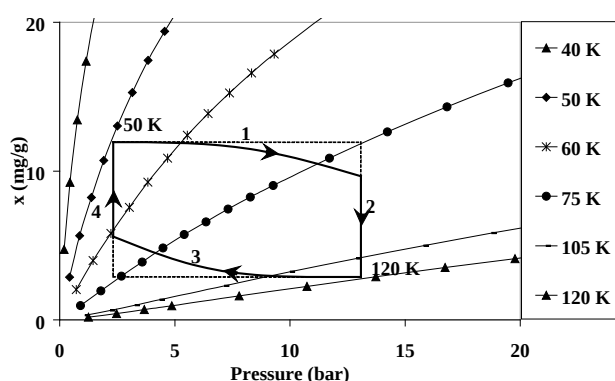


Fig. 3. Helium adsorption isotherms at different temperatures corresponding to an activated carbon prepared by KOH activation of an anthracite. The numbers 1, 2, 3 and 4 correspond to each step of a complete cycle of a cell.

Fig. 3 Isotermas de adsorción de Helio a diferentes temperaturas correspondientes a un carbón activado preparado por activación química de una antracita. Los números 1, 2, 3 y 4 corresponden a cada paso de un ciclo completo de una celda.

4. Conclusions

Key properties of nanoporous carbon materials (i.e. micropore volume, micropore size distribution) can be tailored by KOH activation of carbon precursors. Examples of the performance of this type of advanced carbon materials in gas storage (hydrogen) and space cryocoolers have been included. It is demonstrated that, for these applications, it is crucial developing materials with simultaneously both, high volume of narrow microporosity and high density. Thus, Activated Carbon Monoliths (ACM) with optimized properties were designed, prepared and tested, obtaining promising materials for these advanced applications.

5. Acknowledgments

The author thank Generalitat Valenciana and FEDER (Project PROMETEOII/2014/010) and MINECO (Projects CTQ2015-67597-C2-2-R, MAT2014-61992-EXP) for financial support.

6. References

- [1] DOE Targets. (2010). from http://www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/pdfs/freedomcar_targets_explanations.pdf
- [2] DOE Targets Light-Duty vehicles. (2010). from http://www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/storage/pdfs/targets_onboard_hydro_storage_explanation.pdf
- [3] Barrett S. Patent analysis identifies trends in fuel cell R&D. Fuell Cells Bulletin 2005;12-19.
- [4] ESA. DARWIN : the infrared space interferometer ; the search for terrestrial exoplanets and high resolution imaging of the universe : concept and feasibility study report. Noordwijk, the Netherlands, European Space Agency 2000.
- [5] Burger JF, ter Brake HJM, Holland HJ, Meijer RJ, Veenstra TT., Venhorst GCF, Lozano-Castello D, Coesel M, Sirbi A. Long-life vibration-free 4.5 K sorption cooler for space applications, Rev. Sci. Instrum. 2007; 78:065102-065110.
- [6] Burger JF, ter Brake, HJM, Rogalla H. and Linder M. Vibration-free 5 K sorption cooler for ESA's Darwin mission. Cryogenics 2002; 42:97-108.
- [7] Lozano-Castelló D, Jordá-Beneyto M, Cazorla-Amorós D, Linares-Solano A, Burger JF, ter Brake HJM, Holland HJ Characteristics of an activated carbon monolith for a helium adsorption compressor. Carbon 2010; 48:123-131.

[8] Alcañiz-Monge J, Trautwein G, Perez-Cadenas M, Roman-Martinez MC. Effects of compression on the textural properties of porous solids. *Microporous Mesoporous Materials* 2009; 126:291-301.

[9] Jordá-Beneyto M, Lozano-Castelló D, Suárez-García F, Cazorla-Amorós D, Linares-Solano, A. Advanced activated carbon monoliths and activated carbons for hydrogen storage. *Microporous Mesoporous Materials* 2008; 112:235-242.

[10] Linares-Solano A, Jorda-Beneyto M, Lozano-Castello D, Suárez-García F, Cazorla-Amorós D. High density carbon materials for hydrogen storage. In G. G. S. J. Wicks Ed., *Materials Innovations in an Emerging Hydrogen Economy* 2009 Vol. 202, p. 77-90.

[11] Marco-Lozar JP, Kunowsky M, Suárez-García F, Carruthers JD, Linares-Solano A. Activated carbon monoliths for gas storage at room temperature. *Energy Environ. Sci.* 2012; 5:9833-9842.

[12] Zhou L, Zhou Y, Sun, Y. Enhanced storage of hydrogen at the temperature of liquid nitrogen. *Int. J. Hydrogen Energy* 2004; 29:319-322.

[13] Jordá-Beneyto M, Suárez-García F, Lozano-Castelló D, Cazorla-Amorós D, Linares-Solano A. Hydrogen storage on chemically activated carbons and carbon nanomaterials at high pressures, *Carbon* 2007; 45: 293-303.

[14] Lozano-Castelló D, Cazorla-Amorós D, Linares-Solano A, Quinn DF. Influence of pore size distribution on methane storage at relatively low pressure: preparation of activated carbon with optimum pore size. *Carbon* 2002; 40:989-1002.

[15] Burguer JF, Holland H, Ter Brake M, Venhorst G, Hondebrin E, Meier RJ, Rogalla H, Coesel R, Dierssen W, Grim R, Lozano-Castello D, Sirbi A. Vibration-free 5 K sorption cooler for ESA's Darwin mission. *European Space Agency, Special Publication ESA SP* 2003; 539: 379-384.

Socios protectores del Grupo Español del carbón