

INDICE

Editorial.....	1
Entrevista.....	2
En recuerdo de José Luis Miranda.....	5
Mi amigo José Luis Miranda.....	6
José Luis Miranda. Motor del tránsito a la modernidad del ICB.....	8
A José Luis Miranda.....	9
Elogio póstumo a José Luis Miranda: una persona entrañable, prestigiosa y un gran compañero de trabajo.....	10
Homenaje a José Luis Miranda ..	12
La forma y el fondo.....	12
José Luis Miranda: el que mira, el que anda.....	13
Combustión de briquetas preparadas con co-carbonizados de lignitos y biomasa.....	14
Diseño de materiales carbonosos porosos de alta durabilidad y bajo coste para el almacenamiento y producción de energía.....	20
Bifunctional electrocatalysts based on N-Doped graphene and modified with Ti and Co for unitized regenerative fuel cells.....	23
Síntesis de electrocatalizadores basados en perovskitas, espinelas y materiales carbonosos para reacciones de almacenamiento y producción de energía.....	25

Editoras Jefe:

M^a Ángeles Lillo Ródenas
Universidad de Alicante

Covadonga Pevida García
Instituto de Ciencia y Tecnología del Carbono (CSIC)

Editores:

Noelia Alonso Morales
Universidad Autónoma de Madrid

Raúl Berenguer Betrián
Universidad de Alicante

Tomás García Martínez
Instituto de Carboquímica (CSIC)

Manuel J. Pérez Mendoza
Universidad de Granada

José Luis Pinilla Ibarz
Instituto de Carboquímica (CSIC)

Fabián Suárez García
Instituto de Ciencia y Tecnología del Carbono (CSIC)

Editorial

El día 18 de marzo de este año nos llegó la triste noticia del fallecimiento de José Luis Miranda miembro fundador del Grupo Español del Carbón (GEC). José Luis Miranda fue además de un excelente científico, un gran compañero y siempre que se necesitaba un consejo, un amigo. José Luis, que desarrolló la mayor parte de su carrera en el Instituto de Carboquímica (ICB-CSIC), fue un gran referente en el desarrollo de la ciencia y tecnología del carbón siendo, en aquellos años en los que el desarrollo de muchas regiones de España estuvo ligado a la extracción y el uso de este material, un ejemplo en la formación de investigadores, la cooperación científica, así como en la difusión de este tipo de tecnologías a la sociedad.

José Luis Miranda, como miembro fundador del GEC, fue un entusiasta participante en las numerosas discusiones científicas que surgieron desde ese momento respecto a la Ciencia del carbón y los materiales carbonosos, siempre destacando tanto por sus acertados comentarios como por su talante conciliador. En este punto nos gustaría recordar lo que puede ser la última vez que José Luis Miranda participó en una actividad organizada por el GEC. En 2016 se celebraron en Zaragoza las Jornadas Conmemorativas del 25 Aniversario del GEC con el objetivo de rendir un homenaje a todos aquellos investigadores que habían formado parte del Grupo y que le han permitido alcanzar el prestigio científico que tiene a día de hoy, jornadas a las que asistió nuestro compañero José Luis como invitado y en las que pudimos disfrutar de nuevo de su acertada visión del presente y el futuro de la ciencia del carbón y los materiales carbonosos.

Este número nace desde el afecto de algunos amigos y compañeros de José Luis que han querido contribuir a dar muestra de lo que ha significado para la comunidad científica del carbón y los materiales carbonosos. Comenzamos con diferentes contribuciones en las que se relatan experiencias, científicas y no científicas, compartidas por prestigiosos investigadores de nuestro Grupo y que muy amablemente han contribuido a que conozcamos y recordemos la figura

de nuestro homenajeado. Así, contamos con la participación de los profesores Juan José Pis y Fernando Rubiera del Instituto de Ciencia y Tecnología del Carbono (INCAR-CSIC), del profesor Juan José Rodríguez de la Universidad Autónoma de Madrid, del profesor Ángel Linares de la Universidad de Alicante, y de los profesores Rafael Moliner, Roberto Juan, M.^a Teresa Martínez, Juan Adánez y Vicente Cebolla, del ICB-CSIC. El número especial continúa con un poema escrito por nuestro amigo Manuel Martínez Forega en honor a José Luis Miranda. Manolo y José Luis fueron compañeros durante décadas en el Instituto de Carboquímica donde siempre compartieron divertidas vivencias. Para cerrar esta parte del número especial contamos con la contribución en forma de artículo científico de M.^a Jesús Blesa, que realizó la Tesis Doctoral bajo la supervisión de José Luis, en la que nos da una visión de uno de los últimos temas de investigación en los que estuvo involucrado, como es la combustión de briquetas preparadas con co-carbonizados de lignitos y biomasa.

Este número se completa con una interesante entrevista a María Jesús Lázaro, Profesora de Investigación del CSIC, Delegada Institucional del CSIC en Aragón y Presidenta del Grupo Español del Carbón desde 2017. Además, cerramos este volumen con tres reseñas de tesis Doctorales de miembros del GEC.

El Grupo Español del Carbón quiere agradecer la participación en este número especial en homenaje a José Luis Miranda, así como las muestras de cariño recibidas tras su fallecimiento. Esperamos que la lectura de este volumen, con las contribuciones de algunos ilustres miembros de la comunidad del carbón y los materiales de carbono que tuvieron la inmensa suerte de coincidir con José Luis, sirva para dar a conocer entre los más jóvenes su figura, así como la importancia que tuvo su aportación en la génesis del Grupo Español del Carbón.

Tomás García
M^a Jesús Lázaro Elorri
José Luis Pinilla

Entrevistamos a ...

En este número especial, dedicado a la memoria de José Luis Miranda, hemos querido que nuestra entrevistada sea alguien del Instituto de Carboquímica. ¡Y qué mejor que entrevistar a María Jesús Lázaro Elorri, "Menchu", a quien tod@s conocemos! Menchu es profesora de investigación del CSIC. Actualmente es la delegada del CSIC en Aragón, la presidenta del Grupo Español del Carbón y de la Asociación de Investigadoras y Tecnólogas de Aragón, y también ha sido presidenta de la European Carbon Association (ECA). Además, ha sido directora del Instituto de Carboquímica y una reconocida científica en el ámbito Carbon. Muchas gracias por aceptar nuestra invitación.

Cómo investigadora, ¿nos puedes describir tu evolución en el mundo del carbón y los materiales de carbono? ¿Cuáles son las líneas de investigación en las que actualmente se centra tu investigación?

Empecé mi carrera investigadora en el Instituto de Carboquímica, del CSIC, con la producción de energía limpia a partir del ciclo pirólisis/combustión del carbón, concretamente de las cuencas mineras de Teruel, temática de mi tesis doctoral. En mi etapa postdoctoral, tanto en el Imperial College, en Londres, como en el Instituto de Carboquímica caractericé los productos que se obtienen en los procesos de conversión de carbón, biomasa y residuos, tanto gaseosos como líquidos y sólidos. Mi carrera después se enfocó hacia tres líneas de investigación: producción de catalizadores para coches diésel basados en materiales de carbono para la eliminación de óxidos de nitrógeno y material particulado y producción de hidrógeno libre de CO₂ por descomposición catalítica de gas natural y corrientes ricas en metano y por electrolisis de agua y desarrollo de catalizadores basados en materiales de carbono avanzados para dispositivos electroquímicos. En la actualidad, es en estas dos líneas de investigación en las que más trabajo. En concreto, estoy desarrollando y diseñando electrocatalizadores para pilas de combustible, electrolizadores y colectores, baterías de metal-aire, de flujo redox y reducción electroquímica de CO₂, tanto a nivel de investigación básica como aplicada.

¿Podrías detallarnos algo sobre las actividades que estáis desarrollando en la conversión y almacenamiento de energía en la plataforma PTI+ – TransEner?

Dentro de la PTI+-TransEner, trabajamos dentro de la línea de almacenamiento de energía, desarrollando materiales para una batería de flujo redox de vanadio, y dentro de las tecnologías de hidrógeno, línea que coordino dentro de la plataforma, desarrollamos un electrolizador con membrana de intercambio aniónico, con el objeto de disminuir la dependencia

de metales nobles y reducir el coste de los mismos, para la producción de hidrógeno verde.

Basándose en tu experiencia y visión general sobre los materiales de carbono, ¿dónde consideras que ahora mismo están los verdaderos "hot topics" para estos materiales? ¿Cuáles son los retos que se tienen que abordar en el futuro más próximo? ¿Qué problemas inmediatos deben resolver los materiales basados en carbono?

En este momento, dado el conocimiento que ya tenemos de los materiales de carbono y que sabemos producirlos y caracterizarlos modificando sus propiedades, creo que los verdaderos "hot topics" de los materiales de carbono van dirigidos al escalado de los mismos. Tenemos que ser capaces de producir cantidades suficientes para intentar llegar a su aplicación industrial y que estos mantengan sus propiedades a lo largo de tiempo, es decir, que sean duraderos y estables. Con respecto a sus aplicaciones, en este momento de crisis energética, los materiales que sirvan para almacenar y convertir energía renovable son "hot topics", sin olvidarnos de otras aplicaciones catalíticas, medioambientales y en temas de salud. En este sentido, los retos irían en la misma dirección. Los problemas inmediatos que deben resolver son precisamente problemas de durabilidad, resistencia y estabilidad de los materiales.

¿Te llama la atención algún tema de investigación que fuera importante en tus inicios como investigadora, que se "abandonara" temporalmente y que recientemente haya "vuelto" con fuerza?

En mi grupo de investigación llevamos trabajando en la economía de hidrógeno desde hace más de 20 años. Es un tema que ahora ha vuelto con mucha fuerza. En realidad, nunca lo hemos abandonado y nos ha permitido estar bien posicionados para aportar soluciones para el almacenamiento y la conversión de energía.

¿Cuál es su opinión sobre la evolución de la investigación en el GEC durante su mandato?

La evolución de la investigación en el GEC ha estado relacionada con las líneas de evolución de los planes de investigación, internacionales, nacionales y autonómicos. En lo que se refiere a las tecnologías para la producción de energía y productos químicos, han evolucionado en unos casos hacia el uso de materias alternativas a los combustibles fósiles, como materias primas renovables, y residuos, y en otros casos, hacia la generación sostenible sin emisiones contaminantes, con especial atención a la reducción o la captura de dióxido de carbono.

Por otra parte, en relación a los materiales de carbono, hemos evolucionado hacia materiales modificados o

híbridos con el objeto de mejorar las propiedades para aplicaciones energéticas, medioambientales y nuevas aplicaciones en temas de salud. Esto ha llevado a desarrollar nuevas técnicas de preparación, caracterización y de ensayo de estos materiales carbonosos.

Además, hemos evolucionado hacia una investigación más aplicada, sin olvidarnos de la investigación básica.

En nuestro ámbito Carbon, ¿en qué temas consideras que I@s investigador@s del GEC somos fuertes?

Creo que somos potentes en el desarrollo de tecnologías sostenibles de producción de energía y de reducción de emisiones contaminantes.

Estamos especializados en la preparación y caracterización de todo tipo de materiales de carbono y de materiales compuestos e híbridos para su aplicación como adsorbentes y soportes de catalizadores en numerosas aplicaciones, entre las que se encuentran las energéticas, medioambientales y de salud. Somos capaces de producir materiales a la carta que muestren no solo eficiencia en las aplicaciones en las que se usen, sino que sean duraderos y estables.

Pensando en la dificultad de conseguir una financiación estable, ¿qué mejoras implementaría en el sistema de financiación de la investigación en España?

Lo que necesitamos los investigadores es una financiación plurianual estable. Por ello, es importante tener unos calendarios definidos de las convocatorias y unos presupuestos estables y, ya puestos a pedir, crecientes. Necesitamos que la mayor inversión que hay ahora en los últimos años a través de los fondos Next Generation se mantenga en el tiempo.

¿Qué consejo le daría a un/a investigador/a joven que está empezando su carrera investigadora (haciendo la Tesis)? ¿y haciendo un postdoc?

Mi consejo sería, primero, que lea mucho, que planifique la investigación junto con sus directores de tesis de manera eficiente, que tenga un espíritu colaborativo con las personas de su grupo de investigación, de su instituto o de su departamento, y que intente aprender de todos ellos. Todos sabemos que puede haber malos momentos, pero seguro que muchos más buenos cuando uno está realizando la tesis. Todos hemos pasado por ello y hemos salido airosos.

A un postdoc, le recomendaría que elija bien dónde quiere realizarlo, ya que es fundamental para su futuro. Le aconsejaría que intente averiguar las experiencias de otros compañeros que hayan estado en los posibles grupos donde se plantea hacer el postdoc. Por otra parte, hay que tener en cuenta que hay ciclos en los que a veces las plazas de estabilización llegan antes y otros donde los

postdoc se pueden hacer eternos. Así que no hay que desesperar. Ahora se ha puesto el valor de la ciencia, y las instituciones, las empresas y los centros de investigación necesitan cada vez más doctores. Mi último mensaje es que vean el postdoc como una oportunidad y no como una obligación.

Tu experiencia vital ha incluido etapas como gestora en el Consejo. ¿Cómo describirías la evolución del CSIC desde sus inicios? ¿Qué cosas consideras que han mejorado y cuáles quedan aún pendientes?

El CSIC ha ido adaptándose a lo que demanda la sociedad. Hemos ido evolucionando hacia líneas de investigación más aplicadas, hacia la innovación, lo que nos han permitido incrementar la colaboración con las empresas, sin olvidarnos de la ciencia básica, por supuesto. Asimismo, el CSIC tiene cada vez más éxito en la captación de fondos internacionales, entre los que cabe destacar las ayudas del pilar Excelencia, y las ayudas a través del Plan de Recuperación, Transformación y Resiliencia. Considero que el tema de la burocracia es el que queda pendiente por solucionar, haciendo que los procedimientos sean más ágiles para ser más operativos de cara a nuestra relación con las empresas, con las instituciones e internamente.

Como delegada del CSIC en Aragón, es la encargada de muchas actividades que acerquen la investigación a la sociedad. ¿Qué se podría hacer más para despertar un mayor número de vocaciones científicas en jóvenes?

Yo siempre digo que el personal técnico e investigador tenemos la obligación de contar lo que hacemos a la sociedad. Es fundamental que participemos en actividades divulgativas. Actualmente, los jóvenes son muy receptivos a las actividades de divulgación que organizamos con la Semana de la Ciencia y la Tecnología y diversos festivales y concursos como actividades estrella. Creo que ya hacemos muchas acciones, pero tenemos que seguir con modelos innovadores de divulgación, como *escape rooms*, modelos donde nuestros jóvenes, chicos y chicas, sean los protagonistas con ayuda de nuestro personal técnico e investigador, tanto senior como más joven, más cercano al estudiantado. Además, tenemos que involucrarlos en nuestras actividades de ciencia ciudadana.

¿Qué hito te gustaría destacar de estos años al frente de la Delegación del CSIC en Aragón?

La ayuda a nuestro personal y la visibilización del trabajo que realizan. El CSIC tiene un importante número de personal investigador, técnico y de gestión en nuestra comunidad que realiza un gran trabajo para resolver los nuevos retos y problemas que se nos presentan, acción que se multiplica si creamos sinergias entre nosotros. Es necesario que las instituciones y la sociedad conozcan nuestra investigación, para que sepan la importancia de

nuestra institución y su papel en la ciencia. Creo que este ha sido el hito más importante.

¿Cuál es tu secreto para compaginar los cargos institucionales en el ICB primero, luego como delegada del CSIC, y la presidencia del GEC y la ECA con una carrera investigadora tan activa?

Soy una persona que disfruto lo que hago, soy constante, trabajadora, tengo ilusión, soy muy positiva y muy luchadora. A ello tengo que añadir que tengo un grupo de investigación excelente en el Instituto de Carboquímica, un equipo excelente en la Delegación y una gran familia que me apoya. Aprovecho para dar las gracias públicamente a todos ellos y destacar el buen ambiente de trabajo que me rodea, lo cual hace que todo sea muy fácil. Sin todo este apoyo y sin el trabajo en equipo sería imposible compaginar los cargos institucionales y mantener una carrera investigadora activa.

¿Consideras que la guerra de Ucrania va a acelerar el cambio hacia otros modelos energéticos no basados en combustibles fósiles, con nuevas tecnologías donde Europa sea menos dependiente de recursos energéticos de los que carece o, por el contrario, crees que la situación de crisis generada por la guerra va a conllevar un parón o una involución en el desarrollo de nuevos modelos energéticos?

La guerra de Ucrania, y también la pandemia, han puesto sobre la mesa que tenemos que desarrollar tecnología propia y ser menos dependientes del exterior. Y en el tema de la energía, está claro que tenemos que desarrollar modelos basados en energías renovables. Para eso, tenemos que dar soluciones para el almacenamiento de energía a gran escala, a corto plazo con baterías y, más a largo plazo, utilizando el hidrógeno como vector energético. Está claro que tenemos que tender a unos nuevos modelos energéticos basados en energías renovables, pero sin olvidarnos de que para la transición necesitamos producir energía a partir de combustibles fósiles de manera eficiente y limpia.

En recuerdo de José Luis Miranda

Cuando me incorporé al INCAR, allá por los años setenta, hablando con los “mayores” de las historias me comentaron de unas reuniones que de forma anual celebraban los investigadores de ambos institutos, que en aquella época formaban parte del llamado Instituto del Combustible, constituido por la Sección de Combustibles Sólidos en Oviedo y la de Líquidos en Zaragoza. Existía una extraordinaria camaradería entre los profesionales de ambos centros. Según he podido confirmar recientemente a través de la encomiable aportación a todos estos temas de Orestes M. Gayol, José Luis era uno de los participantes asiduos a aquellas reuniones.

José Luis fue el *alma mater* de las reuniones “Planificación, Ahorro y Alternativas Energéticas”, que se celebraban en la Feria de Zaragoza en la década de los ochenta. En este contexto fomentó la interacción entre diferentes grupos interesados en temas relacionados con la utilización y transformación del carbón. En el año 1987 tuvo lugar una reunión con científicos franceses del denominado CRECO Charbon, presidido por Henri Charcosset. Ello constituyó una base para proponer la creación de un grupo de investigadores trabajando sobre el carbón en España, y sin duda fue la antesala de lo que más tarde fructificaría en la constitución del Grupo Español del Carbón.

José Luis fue, sin duda, uno de los responsables del gran desarrollo a nivel científico del Instituto de Carboquímica, ICB. Su estancia en Pittsburg fue fundamental para emprender la renovación de una de las líneas de investigación del ICB que contribuyó decisivamente a la transformación y evolución a mejores cotas del ICB.

Junto con Ramón Álvarez, del INCAR, fueron los representantes de España ante la CECA, en el programa de Valorización del carbón, durante muchos años. A Ramón le tengo oído muchas anécdotas de su relación, como aquella en la que por lo bajo le comentaba que alguna de la temática que se presentaba ya había sido estudiada con anterioridad... Sin duda aparte de su seriedad y sentido ético, su formación en USA le había dejado una profunda huella a nivel profesional.

Con José Luis mantuvimos una prolongada relación profesional, colaborando en diferentes temas y en algún proyecto de la Unión Europea. Con Fernando Rubiera nos acordamos frecuentemente de alguna anécdota, como la protagonizada en Essen, después de las reuniones de trabajo de un proyecto en común, coincidió con el “día de las mujeres” que se celebraba en Alemania, junto con José Vicente Ibarra le seguimos -en apariencia- el juego a una chica y José Luis que iba no muy lejos con Fernando interpretó que aquello iba en serio y le mostró su preocupación por el asunto... Fernando recuerda otra anécdota también en el marco de dicho proyecto, en una reunión que tuvo lugar en Londres, relacionada con la dificultad de conseguir un ticket válido de un taxista en el traslado del aeropuerto al hotel, y la

“solución” aportada “a posteriori” por el conserje del hotel, sacando un manojo de tickets del bolsillo. Esa fue una ocasión en que Fernando pudo ver a un José Luis más que cabreado, disgustado, por la reacción del taxista, al que tuvo que hacer frente con la más exquisita elegancia y sin alzar prácticamente la voz (y en inglés obviamente ...). En esas circunstancias la reacción de casi todo el mundo, hubiese sido radicalmente distinta.

Era difícil, por no decir imposible, no tener una excelente relación personal con José Luis. Aparte de los proyectos en común, era frecuente contar con su presencia en tribunales de tesis doctorales. Siempre tenía una visión crítica positiva y diferenciada sobre los temas, a la vez que aportaba alguna idea o sugerencia de gran interés sobre los mismos. Su conversación siempre era sumamente enriquecedora, no solo a nivel científico sino también en temas variados, desde su amor por la naturaleza hasta temas cultos como la música. Por otra parte, no era raro que en la conversación no saliese a relucir la pasión por su club del alma, el Real Zaragoza.

En las últimas reuniones que tuvimos, los problemas de salud de su esposa Mari Carmen le tenían muy preocupado, y su fallecimiento fue un tremendo golpe, que realmente marcó un antes y un después en su vida. Muchas veces preguntando a sus colegas del ICB por él, comentaban sus largos paseos diarios y, escarbando un poco, su enorme tristeza...

Hoy nos entristece tener que darle un último adiós, aunque su recuerdo estará siempre con nosotros.

José Juan Pis y Fernando Rubiera
Noviembre de 2022

Mi amigo José Luis Miranda

Juan J. Rodríguez Jiménez

Tuve el placer de conocer personalmente a José Luis Miranda hace ya un tercio de siglo, cuando yo andaba por la Universidad de Málaga. Hasta aquel primer encuentro mis referencias eran las de un científico de buen nombre en el campo de la química del carbón, adscrito al Instituto del CSIC del mismo nombre, Carboquímica, con sede en Zaragoza. Quienes me hablaron de él ponderaban la humildad y el laborioso empeño como señas de su ejecutoria profesional. Pude constatar esas y otras virtudes a lo largo de los años en los que fuimos conociéndonos.

Nuestro primer encuentro se produjo con motivo de la asamblea general convocada para la constitución del Grupo Español del Carbón, nuestro querido GEC. Era tal que un 9 de noviembre de 1990 y presidía el honorable José Luis Miranda, que dicen en las películas americanas como prolegómeno de un juicio. Fue en Zaragoza, su ciudad, que para eso era el presidente, y aprovechando el marco de Energética-90, precisamente una conferencia (la 10ª) sobre planificación, ahorro, alternativas energéticas y utilización del carbón, por entonces todavía un noble recurso sin las actuales cautelas. Justamente planificando para la ocasión trabajó José Luis con un grupo de pioneros y la generosa voluntad que le caracterizaba. Cumplido el objetivo de constituir el grupo, cedió el testigo al que fue primer presidente del GEC, Francisco Rodríguez Reinoso, nuestro recordado Paco, que, como los que le han seguido en el cargo, realizó una excelente labor. En aquella reunión, donde no todo fueron discursos versallescos ni opiniones coincidentes, me impresionó la serena y discreta eficacia de José Luis para encauzar la discusión hacia la meta de la que a partir de ahí todos disfrutamos. Fue mi primera evidencia de una nota peculiar de su carácter, la renuncia al protagonismo como impulso natural. Me interesó sobremanera su personalidad y desde entonces busqué la oportunidad de coincidir cuando la ocasión se presentaba.

Así, en mis frecuentes viajes a Zaragoza, con motivo de participaciones en tribunales de oposición, tesis doctorales o comisiones de evaluación científica, si no coincidíamos en el evento y el tiempo lo permitía, lo llamaba para echar un rato de conversación al amparo de un buen cariñena. A pesar de su conocido apego familiar, nunca me negó un paseo con las correspondientes paradas de avituallamiento, en las que costaba mucho convencerle de que yo también podía pagar de vez en cuando. Pero el verdadero deleite de aquellos ratos era la conversación. Yo hablaba más, pero lo que él decía era, en general, más interesante. La discreción es rara virtud, patrimonio de unos cuantos elegidos; José Luis era uno de ellos. Compartíamos gustos en distintas facetas, al margen de lo estrictamente profesional, como la música clásica y la lectura, pero lo suyo era especial, un bagaje cultural impresionante. De

fútbol tampoco andaba mal y, así, su Zaragoza y mi Atleti protagonizaban también momentos estelares de nuestras charlas. Más de una vez comentamos el día que ardió París con el gol de Nayim desde la esquina derecha del centro del campo, en el último balón de aquella memorable final de la Recopa, en la que el Zaragoza se cargó nada menos que a todo un Arsenal. Con los años empezaron a soplar peores vientos para el equipo, pero él mantenía la moral alta. Consciente desde el primer momento de mi pasión colchonera, siempre terminaba sacando a la palestra al Atleti, tanto para felicitar me como para aliviar mis disgustos. Todavía recuerdo sus esfuerzos por paliar los estragos anímicos que me produjeron las dos finales de Champions de infausto recuerdo. Y nunca me faltó su llamada de felicitación por un título. Cuando la primera liga que ganamos con el Cholo me pilló en Neptuno, en medio del bullicio, pero pude oír su enhorabuena y percibir la satisfacción con que me la daba. Otro de tantos detalles suyos que nunca olvidaré. Tengo para mí que, en lo tocante al Atleti, además de su interés como amigo, no debió ser poca la salutífera influencia de su cuñado Venancio, atlético de pro. Pasando los años, fuimos hablando cada vez más de los nietos, con el entusiasmo propio de dos abuelos orgullosos, pero sin el más mínimo atisbo de rivalidad.

Nos unía también el sentimiento aragonés. El suyo venía de nacimiento y el mío de adopción por línea materna. Con su natural tendencia a escuchar, le gustaba tirarme de la lengua sobre mis andanzas por una tierra que era más suya que mía. Y así le fui contando mis aventuras por los pueblos donde pasé los mejores veranos desde mi infancia a mi juventud, Cervera, Sestrica, Calatayud.... Me parece ver todavía su gesto de admiración cuando le conté de mi primera comunión, en Cervera de la Cañada, el pueblo de mi madre, vestido ni más ni menos que con los ropajes de infante del Pilar, el mismo día que un tío-abuelo, de Paracuellos de Jiloca, se empeñó en enseñarme a beber en porrón, a hurtadillas de mis padres, naturalmente. Aquella historia me la recordó hasta el último día que nos vimos. Una prueba más de su interés por las cosas de sus amigos.

José Luis Miranda puso su inestimable impulso transformador al servicio del Instituto de Carboquímica, que, como tantos otros del país, vivió un fructífero proceso de cambio hasta situarse en la excelente posición que hoy ocupa. José Luis aportó su iniciativa y su esfuerzo pionero en ese proceso, trayendo de su estancia en Pittsburgh, a mediados de los 70, la experiencia adquirida sobre gasificación de carbón en lecho fluidizado a presión, tema de la primera tesis doctoral que dirigió. Esto representó un envite fundamental de cara a la evolución del Instituto hacia temas de contenido tecnológico que enriquecieron su propuesta investigadora. Particularmente, tengo que agradecerle, en nuestra

relación profesional, su generosa invitación a participar en un proyecto europeo que él lideró y que constituyó una fructífera experiencia de colaboración científica durante la etapa final de mi estancia en la Universidad de Málaga. Todo un placer.

Guardo para siempre el último abrazo, casi eterno, que nos dimos, precisamente en la celebración del 25 aniversario de la fundación del GEC que él promovió. Los dos con dificultad para articular palabra, cuando ya le oprimía la tristeza, negra compañera desde la muerte de su querida Mari Carmen. Un estado de ánimo que batía su naturaleza de hombre bueno, alternando con los momentos de alegría que le deparaban sus nietos.

José Luis Miranda, un científico serio, un gran hombre, como su corazón. Descanse en la paz que él siempre inspiraba.

José Luis Miranda. Motor del tránsito a la modernidad del ICB

Rafael Moliner Álvarez y Roberto Juan Mainar

Tuvimos la suerte y el privilegio de compartir profesión y vida con José Luis desde nuestra incorporación al Instituto de Carboquímica (ICB-CSIC) a mediados de los años 70 del pasado siglo. En aquella época, José Luis, ya científico de plantilla del ICB, se hallaba en EE. UU. becado por la Comisión Fulbright realizando una estancia de un año (1974-1975) como investigador invitado en el Bureau of Mines para conocer de primera mano en qué se estaba trabajando en ciencia y tecnología del carbón, y en particular sobre la gasificación, a nivel internacional. A su vuelta nos transmitió todo lo que allí había visto y oído, que fue mucho. Desde ese momento, se constituyó para muchos de nosotros en un referente tanto a nivel científico como personal. Que un investigador, que ya tenía asegurada su plaza en el sistema de I+D, asumiera los inconvenientes personales y familiares, estaba casado y con hijos, que suponían esta estancia, llamaron poderosamente nuestra atención. Hay que hacer notar para los más jóvenes que en aquellos años, las salidas al extranjero de los científicos eran mucho menos habituales que en la actualidad. El sistema de I+D español era escasamente conocido en el exterior y no existían las redes de cooperación internacionales que hoy en día facilitan la incorporación de los científicos visitantes a los equipos de acogida.

Durante los años 70 y principios de los ochenta, la investigación en el ICB estaba centrada en usos no energéticos del carbón, en particular en la extracción y caracterización de los ácidos húmicos para usos agrícolas, como resinas de intercambio iónico, etc. Este campo de investigación, aunque de interés, estaba prácticamente agotado a mediados de los ochenta y, sobre todo, no abordaba lo que el momento social requería tras las dos sucesivas crisis del petróleo de 1973 y 1979: el uso energético de una fuente autóctona como el carbón, en particular el proveniente de las cuencas mineras aragonesas, en sustitución, siquiera parcial, del petróleo. Fue José Luis, tras su estancia en USA, quien impulsó la idea de que el ICB necesitaba dar un cambio a sus líneas de investigación para entrar decididamente en la combustión, la gasificación y la licuefacción del carbón, convirtiéndose así en el motor del cambio hacia la modernidad del ICB.

Probablemente, los jóvenes que lean estas líneas pensarán que no fue una visión a muy largo plazo. La respuesta es que nadie puede sustraerse a su tiempo, y lo cierto es que en los años ochenta y noventa, tanto en Europa como en USA y Japón, se invirtieron miles de millones de dólares en estas tecnologías, y nadie entre la comunidad de la I+D de estos países pensaba que el carbón estaría desterrado de la cesta energética a la vuelta de veinte años. (Aprovechamos para invitar a reflexionar al respecto al colectivo de jóvenes científicos, a la luz, también, de los últimos acontecimientos en el mundo y sus repercusiones

sobre el abastecimiento de energía).

El cambio fue providencial ya que, a la sazón, el ICB y sus líneas de investigación estaban siendo cuestionados por las autoridades del CSIC, e incluso se estaba considerando la fusión con un departamento universitario al objeto de facilitar y promover su reconversión como centro de investigación. Fueron momentos convulsos para nuestro ICB, momentos de crisis que pudieron superarse gracias a la unión entre los investigadores y a la firme convicción de que teníamos un puesto dentro de la I+D en la ciencia y tecnología del carbón. A esta convicción contribuyó en gran medida José Luis, quién tras sus maneras sosegadas y poco dadas a la imposición, albergaba una gran claridad de ideas y un carácter muy firme en su defensa cuando estaba convencido de la verdad y oportunidad de las mismas. Desde ese momento se convirtió en una figura de referencia en la vida del ICB.

Además de impulsor en el cambio de las líneas de investigación, José Luis fue también un gran impulsor de la idea, tal como había predicado con el ejemplo, de que los investigadores debíamos abrirnos a conocer otros centros, otras gentes, de que la investigación era un campo internacional y que ahí debíamos de jugar. Hay que decir, en honor a la verdad, que esta mentalidad estaba ya extendida en los círculos universitarios, pero no era así en muchos institutos del CSIC, en los que todavía pesaba su pertenencia al extinto Patronato Juan de la Cierva, en el que primaba más la investigación tecnológica y la aproximación a las empresas que a los centros de investigación. José Luis siempre defendió que empresas y academia debían trabajar conjuntamente, como lo prueba su producción científica y los proyectos de investigación que dirigió, junto con empresas del sector del carbón, entre las que tenía un gran prestigio. Todas estas ideas fueron recogidas y puestas en práctica por los entonces jóvenes investigadores, quienes esto escriben, y muchos otros.

Pero la figura de José Luis, del papel que jugó en la vida del ICB no quedaría suficientemente descrita sin hacer mención explícita, también, de sus virtudes como persona, como individuo portador de una gran humanidad, como humanista en el sentido clásico del término. La vida de un centro de investigación, como la de cualquier institución, depende en muy gran medida de la actividad, de la actitud de las personas que la componen. La capacidad de trabajar en equipo, el orgullo de pertenencia, la capacidad para superar discrepancias y crear consensos creativos, es esencial para que la actividad científica encuentre un entorno adecuado en el que desarrollarse. En este sentido, José Luis supo ser una persona de referencia en el ICB a la hora de encontrar acuerdos sin renunciar a la defensa de las ideas de cada uno y en muchas ocasiones contribuyó a "templar

el ambiente" cuando "subía la temperatura" en los Claustros. Era un hombre de calma, pero ello no le impedía que fuese firme cuando consideraba que había que serlo.

Y qué decir de las conversaciones con José Luis. Todos los que le conocimos coincidimos en que era un gran conversador. Las conversaciones con él fluían de forma fácil y sin perder el interés, ya se hablase de ciencia o de fútbol, de lo trascendente o de lo intrascendente, de lo divino, o de lo humano. Porque, cuando dos científicos amigos, o dos amigos científicos, hablan relajadamente, no sólo lo hacen sobre ciencia. Antes que científicos, son personas, con sus ideas y puntos de vista sobre la vida, sus preocupaciones, sus inquietudes...

Algunos días, antes de comenzar la jornada de trabajo, disfrutábamos de breves y relajadas conversaciones, en las que hablábamos de las respectivas familias, del presente y del futuro de nuestros hijos, de los "ricarditos", como les llamaba él, puesto que ambos (José Luis y Roberto) teníamos hijos llamados Ricardo. Y se le llenaba la boca de disfrute, como a todos los abuelos, hablando de los nietos. A veces, también, lamentablemente, pero sin

que fuese recurrente, ya que a José Luis le dolía muy profundamente, hablábamos de la enfermedad de Mari Carmen, su mujer, de cuya pérdida nunca llegó a recuperarse.

Y qué decir de las conversaciones durante los viajes de trabajo a la Central Térmica de Andorra, que fueron muchos. El camino transcurría sin enterarnos mientras se hablaba de todos los temas imaginables. Permítasenos un recuerdo cariñoso a los hermosos melocotones que se exhibían en el exterior de la tienda de alimentación de F. Monzón a pie de carretera en Híjar (Teruel): "el mejor melocotón en casa Monzón" decía José Luis, inexorablemente, al pasar por delante de la tienda.

Qué duda cabe que la trayectoria ascendente, tanto en captación de recursos como en producción científica, que desde los años ochenta siguió el ICB se debió al trabajo duro y mantenido de todos y cada uno de los integrantes del centro, pero, sin duda, tuvieron su fundamento, su origen, en el impulso dado por José Luis Miranda de quien muchos de nosotros nos sentimos discípulos, tanto en la ciencia como en la vida.



A José Luis Miranda

M. Teresa Martínez

Querido José Luis, querido amigo querido colega, has sido un referente para nuestra generación de científicos del ICB. Tu nos inspiraste para hacer la transformación del Instituto en los 90 y has estado siempre cerca de nosotros ayudando.

Te hecho y te echaré de menos, me ha faltado tu felicitación del 15 de octubre que llegaba puntual siempre. También echaremos todos de menos tu discreto liderazgo y tu saber estar.

Sirvan estas pocas líneas de despedida. Te has ido discretamente, fiel a tu estilo. Hasta siempre amigo, te recordaré siempre.

Elogio póstumo a José Luis Miranda: una persona entrañable, prestigiosa y un gran compañero de trabajo

Ángel Linares Solano

Departamento Química Inorgánica. Universidad de Alicante.

Con motivo de la celebración del XXV Aniversario de la creación del GEC (Zaragoza 2016), todos los ex-presidentes fuimos invitados con la finalidad de que pudiéramos aportar nuestras propias experiencias sobre el GEC. Dudé mucho en aceptar la invitación ya que, en enero de ese mismo año, me jubilé y me despedí del GEC en el congreso celebrado en Alicante en 2015. Consecuentemente, contesté, agradecido, que no me parecía lógico, ni apropiado, asistir.

Rafael Moliner, organizador del evento, insistió y, después de unos cuantos mensajes y una conversación telefónica, consiguió convencerme ¡¡¡Muchísimas gracias Rafa, ahora estaría muy arrepentido de no haber asistido!!! Aceptada mi presencia, dudé qué experiencia original podía aportar al GEC. Al final decidí centrar mis comentarios en el propio título de la celebración “los XXV años de su creación”.



En Zaragoza, al entrar en la sala de recepción, vi a José Luis Miranda. Fue tan sorprendente e increíble que pensé que era un sueño. En Alicante, durante la preparación de este evento, él estuvo muy presente ya que en su persona quería centrarme. Le pregunté si asistiría a las presentaciones. Me dijo que sí y le comenté que iba a hablar de él. De nuevo, gracias Rafa por darme la inesperada sorpresa de ver, abrazar y hablar con mi querido amigo y compañero. Hacía muchos años que no nos veíamos.



Mi visión de la historia del GEC es algo diferente a las versiones que habitualmente se han dado. Por ello, en mi turno de presentación, resalté que con anterioridad a la creación del GEC, año 1991, José Luis estuvo trabajando con gran dedicación (apoyado por compañeros del ICB, con mención especial a José Vicente Ibarra) durante más de una década (años 1980-1991) en las conferencias sobre Planificación, Ahorro, Alternativas Energéticas y Utilización del Carbón, celebradas en la Feria de Zaragoza. Él me habló de estas conferencias, me animó a participar y, desde entonces, asistí a todas ellas. Para mí, estas reuniones fueron el auténtico germen de la creación del GEC. De hecho, en una de ellas hubo un intento de creación, con nombramiento de director y secretario. Consecuentemente, sin su trabajo no se hubieran podido celebrar los XXV años del GEC. Por ello, para mí, José Luis ha sido el verdadero germen de nuestro GEC.

Mi homenaje a José Luis sería incompleto sin comentar cuánto me ha ayudado en mi vida profesional. Sin su ayuda, una parte importante de mi investigación no la hubiera podido realizar. Mencionaré unos hechos que resaltarán su humanidad y sus ganas de ayudar a los demás.

En los años 1975-1977 investigué en la Penn State University (EEUU) la reactividad de carbones minerales americanos en función de sus rangos. Esta investigación la quise continuar en España, pero lógicamente no podría hacerlo sin la ayuda de un centro especializado en carbones minerales. En 1980 telefoneé al ICB, respondió a mi llamada José Luis. Comenté lo que quería y me propuso una reunión en el ICB. Con mucha amabilidad me atendió acompañado de José Vicente prometiéndome que recibiría todo el apoyo que necesitara ¡Recibí mucho más!

En el año 1982, fui a la Facultad de Ciencias de Zaragoza a tomar posesión de mi plaza de Profesor agregado de Química Inorgánica. Dado que mi área de trabajo no aportaría nada al Dpto., le propuse al director que aceptara que sólo diera docencia en dicho centro y realizar mi investigación en el ICB. Previamente, José Luis, había aceptado y me había indicado que buscaría como poderlo hacer. Finalmente, no fue necesario.

Ya en Alicante, José Luis me puso en contacto con personas relevantes en la investigación y minería del carbón, y con algunas centrales térmicas. Me incorporó a sus “conferencias”, me presentó a Fernando Alegría Felices y con ello a Ocicarbón. Sin la ayuda de ambos mi investigación hubiera sido muy diferente.

Para terminar, menciono un hecho que pone de relieve la humanidad, y cultura, de José Luis. En 1988, Mariano Almela Alarcón presentó su trabajo de Tesis Doctoral. Como vocales vinieron José Luis, Fernando Alegría y Juan Rodríguez. Superada la defensa, el nuevo doctor nos invitó a comer a un restaurante de Elche. Durante la sobremesa, José Luis mostró interés por el hecho de que la tesis comenzara con un poema de Rubén Darío. Como sabía que Mariano es ilicitano, le preguntó por Miguel Hernández. Mi sorpresa, y mi admiración, fue ver como los dos recitaron, de forma alternada, la poesía “Elegía a Ramón Sijé”. Por ello, para finalizar mi elogio póstumo a la persona de José Luis Miranda, transcribo, pensando en él, los cuatro últimos versos del poema. *“A las aladas almas de las rosas/ del almendro de nata te requiero,/ que tenemos que hablar de muchas cosas,/ compañero del alma compañero.*

Ángel Linares Solano

Alicante, noviembre de 2022

Homenaje a José Luis Miranda

Juan Adánez

Conocí a mi amigo José Luis cuando inicié mi Tesis Doctoral en el Instituto de Carboquímica. Además de su ayuda y supervisión, me gustaría destacar su humanidad. Era una gran persona con ideas claras y firmes en la vida y en la línea que debería seguir la investigación en el Instituto. Era capaz de mantener sus ideas de manera firme y consecuyente, sin estridencias.

Tenía una formación muy amplia y una gran cultura humanista. Más allá de la ciencia y la tecnología, tenía amplios conocimientos sobre sus aficiones a la lectura, la historia y la música clásica. Era un gran lector y tenía una gran biblioteca. Siempre compartía descubrimientos de los nuevos libros que le entusiasmaban.

Su formación científica venía de la química orgánica y vio claramente la necesidad de un cambio de rumbo científico en el Instituto de Carboquímica en los años 70. El Instituto estaba estancado y él puso en marcha los pasos necesarios para un gran cambio de rumbo, que ha llevado a la gran relevancia actual del Instituto. Su estancia en Pittsburg en el Bureau of Mines, con una beca Fullbright, le dio una visión amplia de las tecnologías de generación de energía punteras en aquellos momentos y aquella visión la trajo a nuestro país iniciando el gran cambio hacia

una investigación más tecnológica y aplicada. Hizo calar sus convicciones científicas en el Instituto como lluvia fina, y lideró un frente unido cuando la organización central estaba cuestionando la investigación que se realizaba. Con su talante cordial fue capaz de conseguir consensos en esta y en todo tipo de situaciones.

Con esta visión, fue el germen de la formación del Grupo Español del Carbón, para conseguir un conocimiento e intercambio de ideas de los distintos grupos que investigaban en ciencia y tecnología del carbón y de los materiales carbonosos en nuestro país, que estaban dispersos y empezaron a reunirse y conocerse dentro de las conferencias de Eficiencia y Ahorro energético de la Feria de Muestras de Zaragoza.

No quiero olvidar al magnífico conversador que era. En nuestros paseos por los alrededores de Zaragoza o cuando asistíamos a los conciertos en el Auditorio junto con su mujer, Mari Carmen, hablábamos largo y tendido, además de sobre energía y política energética, de todo lo habido y por haber, fútbol y política incluidos.

José Luis, tuvimos la gran suerte de conocerte y trabajar contigo. No te olvidamos.

La forma y el fondo

Vicente Cebolla

El recuerdo es lo único que queda de nosotros cuando nos vamos. El de José Luis estará unido a la discreción, a la prudencia, a la elegancia en el fondo y la forma ("la forma es el fondo", solía decir a menudo). Valores que van resultando cada vez más extraños en la sociedad actual.

Ponderado en sus juicios, siempre tendía a apreciar lo bueno de las personas. Nunca se puso a sí mismo por delante del interés de la comunidad. Su ausencia de ego era y es algo infrecuente en nuestra profesión. Un señor.

Intentábamos aprender de él los que por entonces éramos jóvenes.

A veces te aplicaba una mirada Miranda: tranquila, comprensiva y con un toque de ironía amable en los ojos, que observaban desde el sentido común y el humor. Se podrían contar mil anécdotas. Qué decir de sus legendarios ripios.

Desgraciadamente, Carmen se te fue muy pronto.

Tu recuerdo lo llevaremos en la cabeza y en el corazón.

José Luis Miranda: el que mira, el que anda

Yedra en la memoria,
de la palabra jazmín,
del pensamiento siempre viva,
laurel del tiempo,
buganvilla en el árbol de la vida...
Siempre su verbo (verbena gentil) surcando
los humanos corazones,
deleite de violetas
en la sombra de los ánimos.

No te echamos flores, José Luis.

Pero qué difícil es decir
de los vacíos del alma
cuando a sus umbrales la dicha
asoma apenas y en los balcones de la edad
airear quisiéramos sin dudas nuestra mirada.

Alcanzada la cima, aún estás,
amigo nuestro, en las laderas floridas
donde la tierra no sucumbe
y alimenta todavía las raíces
de qué tiempo al tiempo arrebatado,
de qué corazón de aromas encendido.

Nos abres el bosque que te encierra,
bosque para siempre tuyo y donde tenemos
un refugio de ramas cada día y la certeza
del agua fresca por ti escanciada,
del abrazo solemne por tu nombre coronado.

En este mundo de silencios,
de lenguas abatidas, de palabras insensatas,
huérfano de signos y luminarias,
eres tú la huella, la cumbre, la voz y el primordial tesoro.

M. Martínez-Forega

Combustión de briquetas preparadas con co-carbonizados de lignitos y biomasa

Combustion of briquettes prepared with co-carbonized of lignites with biomasa

María Jesús Blesa

Instituto de Carboquímica. CSIC. Miguel Luesma 4, 50018 - Zaragoza, España.

Departamento de Química Orgánica-INMA, Universidad de Zaragoza-CSIC, 50009, Zaragoza, España.

Corresponding author: mjblesa@unizar.es

Abstract

The production of smokeless briquettes requires previously the carbonization of the starting materials so that their final characteristics are adequate. They should have a lower content of volatile matter than the original materials. The calcium additives is used to improve combustion and retain sulfur in the ashes. The combustion of the briquettes showed an excellent duration, between 40 and 50 min, taking into account their shape and size. They burned uniformly, without smoke or evolution of tars, starting from the outermost layer and evolving depending on the diffusion of oxygen to the interior. These briquettes were burned, in general, without flame, reaching almost zero carbon values in the ashes, which makes them suitable for domestic use. SO₂ emissions were reduced by increasing the relative amount of biomass in the cocarbonized material and obtaining materials with low sulfur content. Retentions of 99% of sulfur were achieved for briquettes prepared with co-carbonized of both coal and olive pits and molasses as a binder.

Resumen

La producción de briquetas sin humo requiere carbonizar previamente los materiales de partida para que sus características finales sean adecuadas. Se obtienen materiales con menor contenido de materia volátil que los originales. El uso de los aditivos de calcio tiene por objeto mejorar la combustión y retener el azufre en las cenizas. La combustión de las briquetas mostró una duración excelente, entre 40 y 50 min, teniendo en cuenta su forma y tamaño. Se quemaron uniformemente, sin humo, ni alquitranes, comenzando por la capa más externa y evolucionando dependiendo de la difusión del oxígeno hacia el interior. Se quemaron prácticamente sin llama y con valores de carbono en las cenizas casi nulos lo que las hace adecuadas para su uso doméstico. Las emisiones de SO₂ se redujeron disminuyendo la cantidad relativa de carbón en el co-carbonizado y obteniéndose materiales de bajos contenidos de volátiles y azufre. Se lograron retenciones del 99 % del azufre para briquetas preparadas con co-carbonizados de carbón y huesos de oliva con melazas como ligante.

1. Introduction

Coal combustion in domestic installations and in small industrial boilers has been commonly used for

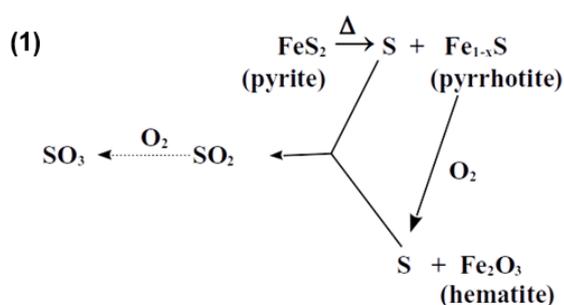
heating and steam production. Its use may produce environmental problems in densely populated areas, in which the use of coal was widespread. This problem was increased if the sulfur content of the burned coal was medium-high or in the case of using coal briquettes with asphalt binders or tar derivatives.

The markets and the regulations regarding the emission of pollutants during combustion have drastically restricted the important use of coal and its briquettes in the aforementioned sectors. The preparation of smokeless fuel briquettes currently constitutes, if technical and economic factors continue to be adjusted, an interesting alternative for certain energy sectors. These materials burn slowly and evenly, have adequate mechanical resistance, generate a low amount of smoke and few particles, and their combustion is effectively controlled [1]. However, and despite all these advantages over traditional briquettes, there is no question of recovering the extensive lost markets and returning to the large briquette production of the 1960-1970s.

Sulfur is one of the elements that constitute coal, it appears in inorganic and organic form and its total content ranges between 0.1 and 12%. Pyrite, an iron disulfide, is the main inorganic sulfur compound. Organic sulfur is chemically bound to the organic matrix of the coal and its presence is normally lower than that of pyritic sulfur. The composition of organic sulfur varies widely depending on the rank of the coal and its origin. It is generally estimated that in low rank coals organic sulfur is in the form of aliphatic structures, thiols, sulfides and disulfides, in approximately 70% and the rest in the form of aromatic structures, mainly as thiophene and its derivatives [2]. In high-rank coals these proportions are reversed.

Coal combustion produces, among other compounds, sulfur oxides, mainly SO₂, whose emission into the atmosphere contributes to acid rain and causes severe disorders in living beings.

During heating, the mineral matter rapidly decomposes within the char particles and both these and the decomposition products of the mineral matter are completely oxidized. Pyrite decomposes at a temperature of about 300 °C to form pyrrhotite and then oxidizes at about 500 °C to form hematite and magnetite [3,4]. The released sulfur is oxidized to SO₂ and SO₃, whose SO₂/SO₃ ratio is a function of excess air and combustion temperature (1).



The amounts of sulfur oxides emitted in the combustion of a briquette of coal or related materials depend, to a large extent, on the sulfur content and the content and nature of the mineral matter. If the formation of oxides of Ca, Mg, K and Na is quantitatively important, the ashes can retain up to 60% of the sulfur; the rest will be emitted as SO_x [5]. SO_2 removal is proportional to the coalcombustion rate and is controlled by the rate of oxygen diffusion in the ash layer [6]. According to the decreasing core model, the core of the briquette remains unreacted and a layer of ash is placed around it. The reactions that take place at the interface are:



According to this model, there is no oxygen left in the unreacted core, so the SO_2 produced diffuses to the surface of the briquette together with the combustion gases, N_2 , O_2 , CO_2 , CO , NO_x , and passes through the ash layer where it reacts with the limestone added:



The calcite present in the mineral matter of the carbonaceous materials and the added limestone act as adsorbents in the SO_2 retention process. From 800 °C, the calcination of calcite occurs, which favors the formation of CaSO_4 . However, at lower temperatures, such as 700 °C, a certain amount of H_2S can be formed due to the characteristics of the atmosphere that is generated inside the briquette. The optimal desulfurization temperature is between 800 and 1000 °C. When the temperature is higher, the desulfurization efficiency decreases due to sintering processes of the sorbent and the decomposition of CaSO_4 .

Previous research indicates the desulfurization characteristics for coal briquettes. When limestone is used as a desulfurizer, it is not convenient to add a $\text{Ca}_{\text{added}}/\text{S}$ molar ratio > 2.5 because the efficiency practically does not increase [7].

In this study, the sulfur retention in combustion of the prepared briquettes with co-carbonized of M2 and S/O and molasses as ligand will be followed, taking into account their characteristics, the added desulfurizers, the biomass content and heating rates between 10-30 °C/min.

2. Experimental

For the preparation of these smokeless fuel

briquettes, both carbonaceous materials with a reduced volatile matter, less than 18%, and environmentally acceptable binder are necessary, and, in some cases, additives specially designed to both capture sulfur and decrease the ignition point, and also to improve the combustion.

The CECA project [8], in which this work is framed, made necessary to use a low-rank coal. Among the coals from Aragón, the one from the María mine (M2), owned by SAMCA and belonging to the Ariño area (Teruel) was chosen as it was one of the most representative coals in this basin. To carry out this study, sawdust (S) and olive stones (O) were selected as biomass. Biomass is characterized by its high volatile matter and low sulfur content per unit of energy. The pine wood sawdust came from *Maderas Navarro in Villanueva de Gállego (Zaragoza)* and the olive stones from *Pina Oils in Puebla de Híjar (Teruel)*. Molasses, a byproduct of sugar refining, was chosen as ligand for its known use in briquetting processes. Cane molasses was supplied by the *Center Pyrolyse du Charbon de Marienau (CPM, France)*. The composition of molasses is affected by both the variety of cane from which it comes and the degree of maturity reached due to climate and soil conditions. Dry matter composition of cane molasses can be found in the literature [9].

Moisture is a characteristic of the materials which has a considerable influence on agglomeration and determines the choice of a particular briquetting process. The results of the immediate analysis and of the calorific power of the starting materials have been reported in the literature [10].

3. Results

Experiments were carried out in order to simulate the combustion of briquettes in a grate whose evolution would presumably be different from that already studied for a briquette in a quartz reactor [12, Chapter 7.3]. In this series of experiments, molasses-briquettes were prepared with co-carbonized coal (M2)-sawdust (S) and coal (M2)-olive pits (O) at 600 °C (6) of temperature, varying the proportion of coal carbonized to 33 and 25%, (M2+S)6, 33, (M2+O)6, 33, (M2+O)6,25 [11]. They were mixed with molasses (14 wt%) and this blend was cold pressed as it was described in the literature [12]. The heating rates, before starting combustion without external heat input, were 10, 20 and 30 °C/min. The influence of these rates, the addition of calcium, the type of biomass and the presence of sulfur were studied in the combustion of these briquettes.

All the tests were carried out in a large combustion chamber, described in Experimental Section [13], which allows the visualization of the experiment with regulated air inlet and large gas outlet. The limitations of the weight of the briquettes to be burned in each experiment was about 20 g, and there was an inevitable dilution of the gases to be followed continuously, so that it was decided to study the combustion in a discontinuous manner, taking solid samples over time.

Heating rate to start combustion

Figure 1 a) and b) show the results of the evolution of sulfur (%S) and carbon (%C) content in the combustion of briquettes with co-carbonized (M2+S)6, 33 using 10 °C/min, 20 °C/min and 30 °C/min as heating rates.

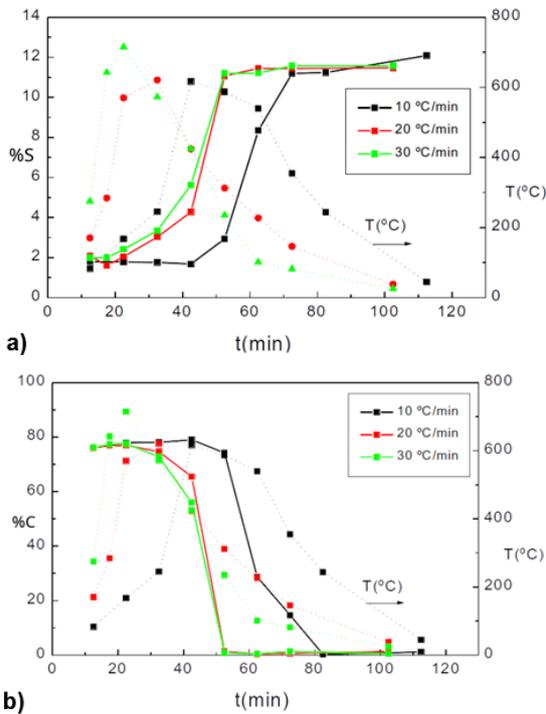


Figure 1. Influence of heating rate on a) sulfur and b) carbon content in the ashes of the briquettes prepared with (M2+S)6, 33.
Figura 1. Influencia de la velocidad de calentamiento en el contenido de a) azufre y b) carbono en las cenizas de las briquetas preparadas con (M2+S)6, 33.

The evolution of both sulfur a) and carbon b) is analogous for the heating rates of 20 and 30 °C/min. However, the 10° C/min rate is quite different from the previous ones both at the beginning and throughout the combustion, showing a slower combustion.

At the beginning, the sulfur content in the solid is lower at the heating rate of 10 °C/min than at the other rates due to a lower production of SO₂ and therefore a lower retention, this goes on until after 72 min the sulfur values are similar for the three heating rate. On the other hand, the largest decreases in carbon tend to start at the highest temperature reached in each heating rate; for sulfur content, the maximum temperatures reached in each heating rate and the beginning of a greater retention are also similar. The evolution of carbon exhibits, also clearly, the delay and the greater duration of the combustion of the briquette for the heating rate, 10 °C/min and zero carbon content is reached at 80 min, while for the highest rate, 30 °C/min, it is necessary a duration of 52 min.

Calcium addition

Briquettes with the formulation described in the previous section have been used with the addition of calcium in the form of limestone. In this case, the effect of the three different heating rates has also been studied. As an example, Figure 2 shows the evolution of sulfur a) and carbon b) content of

briquettes with and without added calcium when combustion is carried out at a heating rate of 10 °C/min and 30 °C/min.

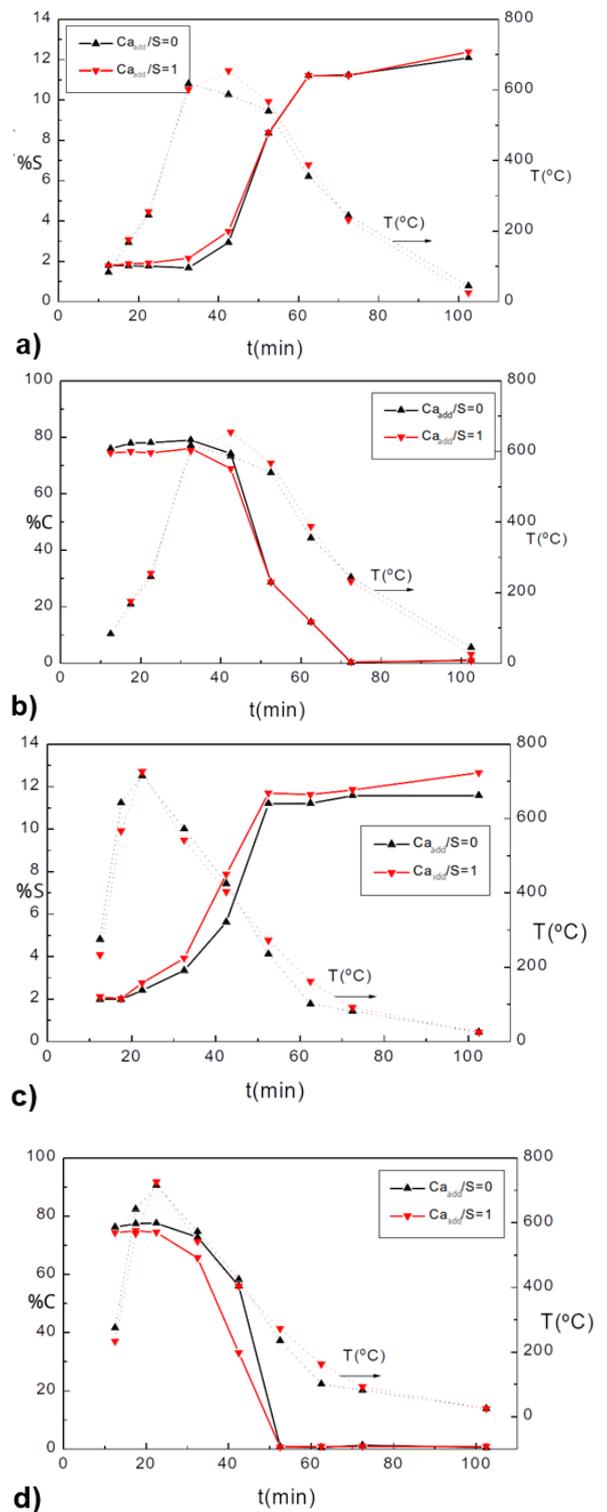


Figure 2. Influence of the addition of calcium on the content of a) sulfur and b) carbon in the ashes of the briquettes prepared with (M2+S)6, 33 burned with heating rates of 10 °C/min; c) Influence of the addition of calcium on the c) sulfur and d) carbon content of the ashes of the briquettes prepared with (M2+S)6, 33 burned with heating rates of 30 °C/min.

Figura 2. Influencia de la adición de calcio en el contenido de a) azufre y b) carbono de las cenizas de las briquetas preparadas con (M2+S)6, 33 quemadas con velocidades de calentamiento de 10 °C/min; c) Influencia de la adición de calcio en el contenido de c) azufre y d) carbono de las cenizas de las briquetas preparadas con (M2+S)6, 33 quemadas con velocidades de calentamiento de 30 °C/min.

The evolutions of the two elements are almost coincident for both the briquettes without calcium and with calcium. In the case of sulfur, the briquette with calcium presents, at the beginning and at the end of combustion, a slightly higher content than the briquette without calcium. The evolution of carbon (%) indicates a higher content of it in the briquette without calcium until 60 min of combustion, after 80 min the carbon content is zero for the two briquettes; it seems that briquettes with calcium burn slightly faster than those without calcium. Similar results were obtained when the heating rate was 20 °C/

min. The evolution of carbon content also indicates that the briquette with calcium begins to burn a little earlier than those that do not contain calcium. Finally, when the heating rate was 30 °C/min, the final sulfur content in the solid is the highest of the three rates tested, indicating a higher sulfur retention produced because the calcium additive is available earlier.

The photograph reported in Figure 3 depicts the physical appearance of briquettes prepared with co-carbonized (M2+S)6, 33, and extracted from the combustion chamber at the indicated times and temperatures.

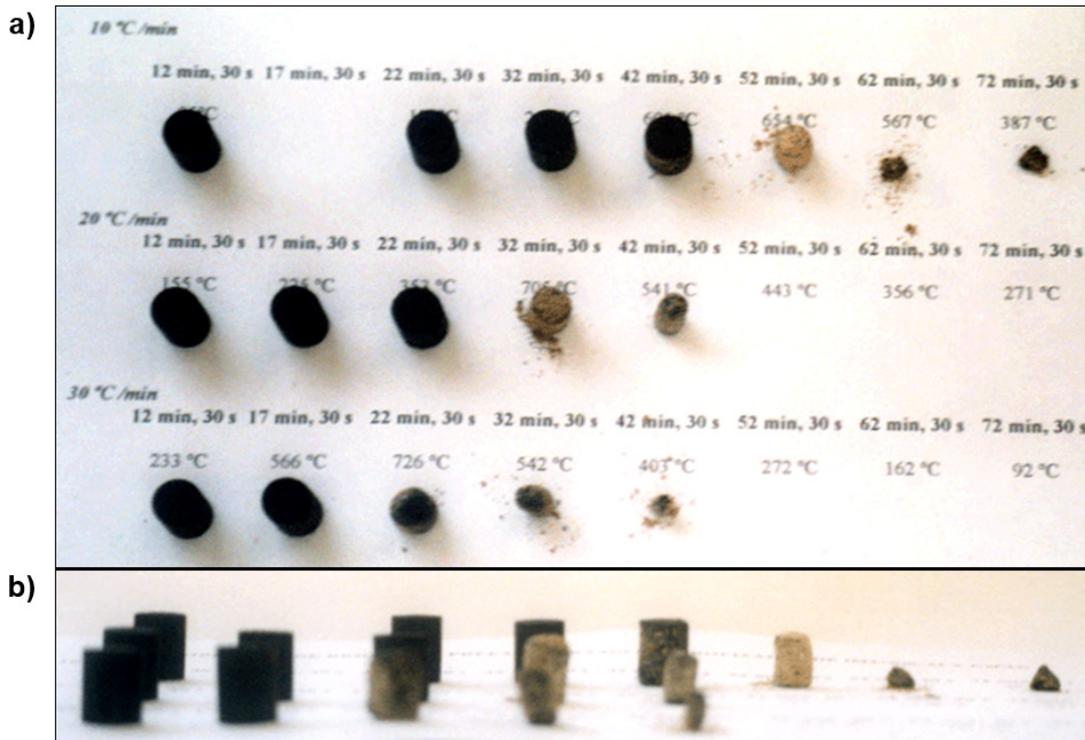


Figure 3. Photograph of the briquettes prepared with (M2+S)6, 33 burned in the combustion chamber.

Figura 3. Fotografía de las briquetas preparadas con (M2+S)6, 33 quemadas en la cámara de combustión.

The ashes are formed as the temperature increases; the size of the briquettes decreases due to the release of the volatiles and they maintain their external appearance until they lose it due to manipulation after the experiment.

Biomass

The type of biomass used, sawdust or olive pits, on the carbon and sulfur content of the co-carbonized coal and biomass with 33% coal has been studied when the briquettes begin to burn at a heating rate of 10 °C/min (Figure 4).

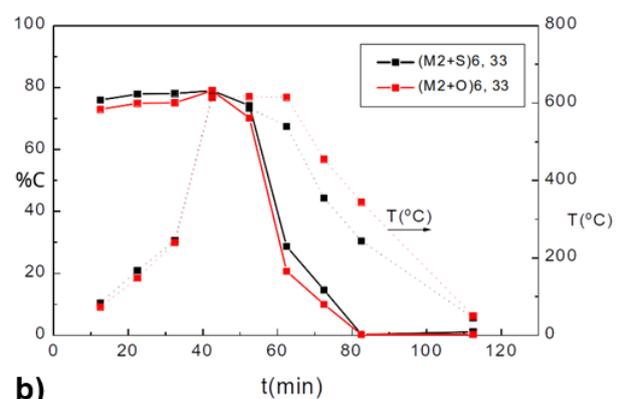
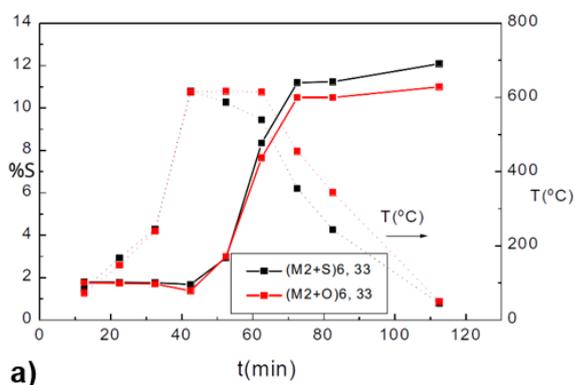


Figure 4. Influence of biomass, sawdust (S) and olive pits (O), on the content of a) sulfur and b) carbon in the combustion ashes with a heating rate of 10 °C/min of the briquettes prepared with a carbon content of 33%.

Figura 4. Influencia de la biomasa, serrín (S) y huesos de oliva (O), en el contenido de a) azufre y b) carbono de las cenizas de combustión con velocidad de calentamiento de 10 °C/min de las briquetas preparadas con un contenido de carbón del 33 %.



The maximum temperatures reached by the two briquettes show that the one prepared with sawdust presents remarkably lower temperatures for the same moment of combustion. Figure 4 a) shows that the evolution of the sulfur content in the solids of both briquettes is analogous up to 600° C, later the briquette with sawdust maintains a higher sulfur content until the end of combustion. The evolution of the carbon content can be seen in Figure 4 b), showing that this content is lower in the briquette with olive stones, which indicates that it begins to burn earlier. For the two briquettes, zero carbon content is reached at 82 min, a time that indicates a long and complete combustion. This result highlights the good quality of these briquettes and even more considering their shape and weight.

Coal/biomass ratio

In this section, it can be followed the effect of different contents of co-pyrolyzed coal, 33 and 25%, with co-carbonized olive pits in briquettes burned at a heating rate of 10 °C/min.

The evolution of the sulfur content in the solid is observed in Figure 5 a), and the carbon content of the briquettes prepared with co-carbonized M2 coal and olive pits with two ratio of coal carbonized at 600 °C of temperature, 33 and 25%, (M2+O)6, 33 and (M2+O)6, 25, and burned with heating rate of 10 °C/min is depicted in Figure 5 b).

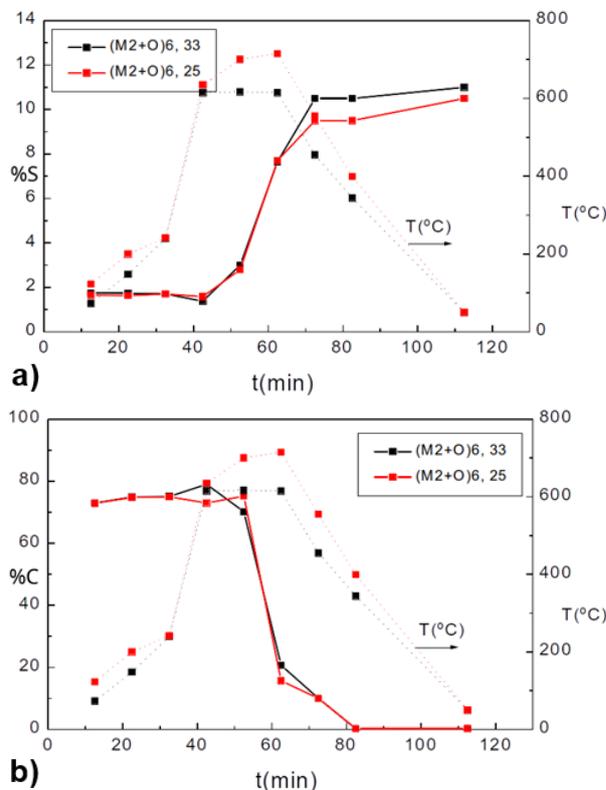


Figure 5. Influence of the carbon to biomass ratio on the a) sulfur and b) carbon content of the combustion ashes with a heating rate of 10 °C/min.

Figura 5. Influencia de la proporción carbón a biomasa en el contenido de a) azufre y b) carbono de las cenizas de combustión con una velocidad de calentamientos de 10 °C/min.

Figure 5 a) shows the evolution of the temperature and sulfur content of the solids during combustion. With regard to the former, it can be seen that the

briquettes with 25% coal begin to heat up earlier and that once the ignition has started, these briquettes reach much higher temperatures than those with 33% coal. The evolution of the sulfur content is very similar for the two briquettes up to 70-75 min of combustion, later the sulfur increases in the briquette with higher content of co-carbonized coal. The carbon evolution presented in Figure 5 b) indicates that there are no notable differences between the two briquettes under these experimental conditions.

Visually, it was observed that the briquettes prepared with 33 and 25% coal. The greater amount of biomass in the co-carbonized, (M2+O)6, 25, the earlier combustion observed by the formation of ashes.

Sulfur retention

The retained sulfur has been estimated by applying the expression (6) to the materials involved in combustion with the materials obtained in the previous runs.

$$\%S_{\text{retained}} = S_{\text{ash}} / S_{\text{initial}} \times 100 \quad (6)$$

The results obtained with the selected molasses briquettes are indicated in Table 1.

Table 1. Sulfur retained in the ashes of the briquettes burned in the combustion chamber

Tabla 1. Azufre retenido en las cenizas de las briquetas quemadas en la cámara de combustión

Carbonized material	C _a added/S	Heating rate (°C/min)	S _{retained} (%)
(M2+S) 6, 33	0	10	73,84
(M2+S) 6, 33	0	20	70,06
(M2+S) 6, 33	0	30	70,73
(M2+S) 6, 33	1	10	89,14
(M2+S) 6, 33	1	20	86,40
(M2+S) 6, 33	1	30	91,08
(M2+O) 6, 33	0	10	93,58
(M2+O) 6, 25	0	10	98,99

This table shows that there are no relevant differences in sulfur retention depending on the heating rate. The best value for briquettes prepared with limestone is obtained with the highest heating rate, 30 °C/min, because the calcium additive is available soon to fix the sulfur in the ashes.

The briquettes prepared with co-carbonized of (M2+O)6, 33 present higher retentions than those calculated for the briquettes prepared with the co-carbonized of (M2+S)6, 33. There is a 27% of difference between them. In addition, it also improves sulfur retention of the briquettes prepared with a higher relative proportion of biomass, (M2+O)6, 25, due, in part, to the low initial sulfur content.

4. Conclusions

Sulfur emissions have been reduced by increasing the relative amount of biomass in the carbonized material and with the presence of added calcium. Briquettes prepared with co-carbonized are more reactive than those containing only coal carbonized because the biomass promotes ignition and burning speed.

Combustion of briquettes prepared with molasses and co-carbonized of coal and olive pits is not fast and the SO₂ emissions remain the longest in the case of burning briquettes with molasses.

Briquettes containing calcium and 50-33% of coal achieve the highest retention.

The combustion of the selected briquettes showed an excellent duration, between 40 and 50 min, taking into account their shape and size. They burned uniformly starting from the outermost layer and evolving depending on the diffusion of oxygen to the interior. These briquettes were burned without smoke and, in general, without flame, reaching almost zero carbon values in the ashes, which makes them suitable for domestic use.

SO₂ emissions were reduced by decreasing the relative amount of coal in the cocarbonized material, obtaining materials with low volatile and sulfur content. Retentions of 99% of sulfur were achieved for briquettes prepared with co-carbonized of coal and olive pits and molasses as a binder.

Acknowledgements

The author thanks Dr José Luis Miranda for all his invaluable help during the years and the relevant contributions to these studies.

5. References

- [1] Miranda JL, Moliner R, Blesa MJ. Procedimiento de preparación de briquetas combustibles sin humo con carbón y biomasa. Patente española. ESP200100403,2001.
- [2] Schobert H. Lignites of North America. *Coal Science and Technology* (8th ICCS) 1995; 23: p. 493-504.
- [3] Unsworth JF, Barratt DJ, Roberts PT. Coal quality and combustion performance. An International perspective. Chapter 10. Coal quality effects on boiler operation and pollutant emissions. Elsevier 1991.
- [4] Ibarra JV, Palacios J M, Moliner R, Bonet AJ. Evidence of reciprocal organic matter-pyrite interactions affecting sulfur removal during coal pyrolysis. *Fuel*, 1994; 73: 1046-1050.
- [5] Meyers RA. *Coal Handbook*. Marcel Dekker Ed. 1981.
- [6] Chen C, Kojima T. Modeling of sulphur retention by limestone in coal briquette. *Fuel Process Technol* 1997; 53: 49-67.
- [7] Lu G, Kim H, Yuan J, Naruse I, Ohtake K. Experimental study on self-desulfurisation characteristics of biobriquette in combustion. *Energy & Fuels* 1998; 12: 689-696.
- [8] Technical Report. ECSC N° 7220-EA.
- [9] Blesa MJ, Miranda JL, Izquierdo MT, Moliner R. Curing time effect on mechanical strength of smokeless fuel

briquettes. *Fuel Process Technol* 2003; 80: 155 – 167.

[10] Blesa MJ, Fierro V, Miranda JL, Moliner R, Palacios JM. Effect of the pyrolysis process on the physicochemical and mechanical properties of smokeless fuel briquettes. *Fuel Process Technol* 2001; 74: 1–17.

[11] M.J. Blesa, J.L. Miranda, R. Moliner, M.T. Izquierdo, J.M. Palacios. Low-temperature co-pyrolysis of a low-rank coal and biomass to prepare smokeless fuel briquettes. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 2003; 70: 665-677.

[12] Blesa MJ, Miranda JL, Izquierdo MT, Moliner R. Curing temperature effect on mechanical strength of smokeless fuel briquettes prepared with molasses. *Fuel* 2003; 82: 943–947.

[13] Blesa MJ. Briqueteado de lignitos con aditivos. Seguimiento físico-químico del proceso. Tesis Doctoral 2002. Full thesis can be downloaded from Digital.CSIC at <https://digital.csic.es/handle/10261/226898>

Diseño de materiales carbonosos porosos de alta durabilidad y bajo coste para el almacenamiento y producción de energía

Design of porous carbon materials of high durability and low cost for the storage and production of energy

Jessica Alejandra Chaparro Garnica

Presented in 2021, Instituto de Materiales, Universidad de Alicante, 03690, Alicante, Spain

Supervisors: Diego Cazorla-Amorós (Universidad de Alicante, Spain) and David Salinas-Torres (Univ. de Alicante, Spain)

jessica.chaparro@ua.es

Objectives and Novelty

Currently, one of the main challenges for the scientific community is to mitigate environmental and energy problems, and that is why much of the research has focused on searching alternatives for green and efficient energy generation. In this context, the use of biomass residues as a precursor for various products with high added value, among which fuels and activated carbons stand out, is becoming increasingly important. Activated carbons obtained from biomass residues are widely used in many environmental and energy applications. Activated carbons with excellent properties such as high surface area, high pore volume, and high thermal and chemical stability, can be prepared by simple synthesis methodologies.

One of the most common synthesis method used to prepare activated carbons is the conventional chemical activation. However, the main disadvantages of this method is the use of activating agents in high concentrations together with the low yield. An attractive alternative to produce activated carbons is the combination of treatments that contribute to an effective concentration of organic matter. Therefore, in this Doctoral Thesis, an innovative methodology was implemented for the synthesis of activated carbons using biomass residues as precursors, which consists of combining a hydrothermal carbonization method assisted by H_3PO_4 with an activation treatment. Using this methodology, it is possible to reduce the concentration of the activating agent and increase the yield of activated carbon. Thus, the main objective of this Doctoral Thesis is

to prepare activated carbon from lignocellulosic biomass residues with appropriate characteristics for their use in environmental and energy applications.

Results

Activated carbons were prepared from biomass residues (i.e. almond shell (AS) and hemp residue (HR)) using a H_3PO_4 -assisted hydrothermal carbonization and a subsequent activation treatment. The activated carbons obtained were then modified by: (1) a thermal treatment, to improve its electrical conductivity and electrochemical stability; (2) incorporation of nitrogen functional groups, through an organic reaction under mild conditions to improve their electrochemical stability and their properties as catalyst support.

All the synthesized activated carbons, were used as electrodes for supercapacitors and their electrochemical behavior was assessed in both aqueous and organic electrolytes, evaluating the influence of the introduction of nitrogen functional groups and the effect of thermal treatment in the electrochemical behavior displayed by these activated carbons.

It was shown that both the thermal treatment and the introduction of nitrogen-containing functional groups improved the electrical conductivity and electrochemical stability of the activated carbons, obtaining materials with properties comparable to those of a commercial activated for their use as electrodes in supercapacitors (see Figure 1).

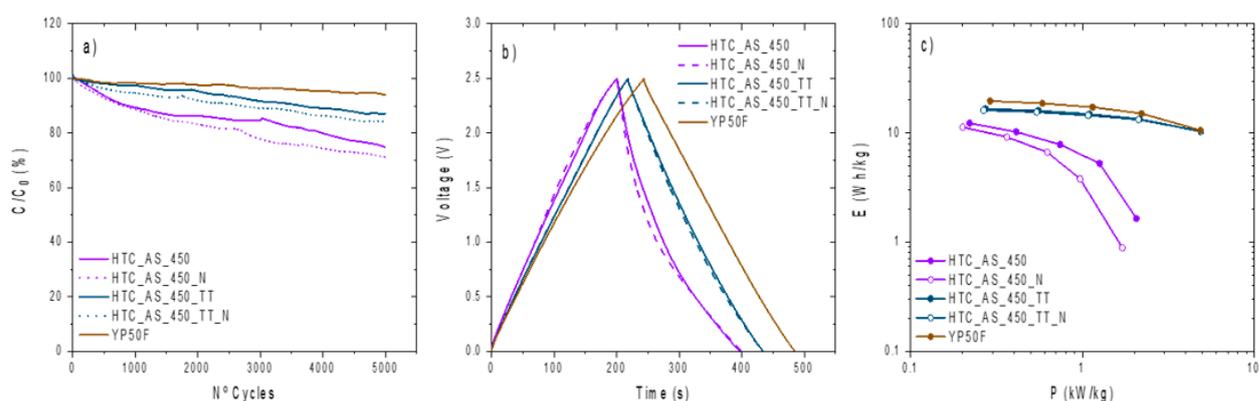


Figure 1. (a) Capacitance retention (C/C_0) at 2.5 V ($j = 1 \text{ A g}^{-1}$); (b) galvanostatic charge-discharge cycles after durability test ($j = 0.25 \text{ A g}^{-1}$); (c) Ragone plot at 2.5 V after durability test ($j = 0.25 \text{ A g}^{-1}$). Electrolyte: 1M TEMA-BF₄/PC.

To expand the promising scenario of the implementation of as-prepared activated carbons, both nitrogen-free and nitrogen-containing activated carbons were used as catalyst support of Pd-based catalysts, which were evaluated towards the production of hydrogen from formic acid decomposition reaction. The preparation of the catalysts was carried out through a conventional impregnation method and subsequent reduction with sodium borohydride (Pd/HTC_HR and Pd/N-HTC_HR, for the nitrogen-free and nitrogen-containing catalyst, respectively). The effect of the preparation of the catalysts was also checked by preparing an additional sample in which the reduction with sodium borohydride was

skipped (Pd/HTC_HR (n.r.)). The resulting catalysts displayed a very promising catalytic activity and excellent stability under reaction conditions, which is a highly desirable yet challenging aspect of the catalysts studied for this reaction. Figure 2 shows the gas evolution profiles attained in the first reaction cycle (Figure 2 a)) and those registered during the stability tests for the three studied catalysts (only the results of the 1st, the 3rd and the 6th cycles are plotted for the sake of clarity). Among the catalysts studied, Pd/HTC_HR (n.r.) showed the most promising results, displaying an excellent stability even after 12 consecutive reaction cycles (results not shown here).

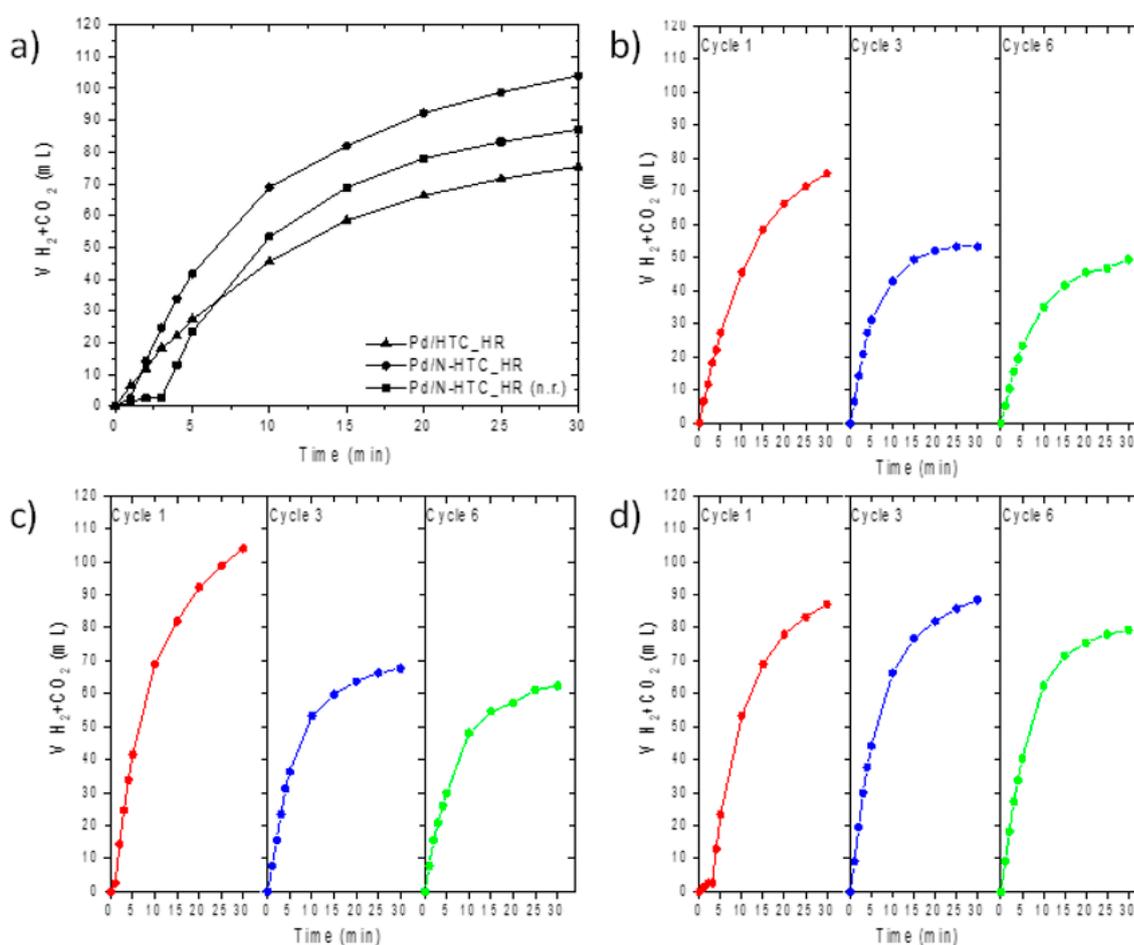


Figure 2. (a) Gas evolution profiles achieved in the 1st reaction cycle for Pd/HTC_HR, Pd/N-HTC_HR, and Pd/N-HTC_HR (n.r.); (b) Gas evolution profiles of Pd/HTC_HR (n.r.) in the 1st, 3rd and 6th cycle; (c) Gas evolution profiles of Pd/N-HTC_HR in the 1st, 3rd and 6th cycle; and (d) Gas evolution profiles of Pd/N-HTC_HR (n.r.) in the 1st, 3rd and 6th cycle.

Finally, to determine if the methodology of H₃PO₄-assisted hydrothermal carbonization and subsequent activation treatment implemented in this Doctoral Thesis, can be considered as a sustainable alternative to obtain products with high added value, the use not only of the solid phase but also of the liquid phase resulting from the hydrothermal treatment has been proposed, obtaining as products of the process: activated carbon and levulinic acid. The environmental impacts that are generated during this process were analyzed. In this sense, the Life Cycle Assessment (LCA) methodology is a useful tool to assess the environmental impacts and the resources employed in the life cycle of a product.

This analysis methodology was used to determine the environmental impacts generated in each stage of the H₃PO₄-assisted hydrothermal carbonization followed by activation treatment and subsequent functionalization. From LCA, it was demonstrated the importance of considering environmental criteria to support the development of new processes that allow the conversion of biomass residues into high value-added products, including alternatives to reduce the resources used in each stage of the process.

Conclusions

This Doctoral Thesis has demonstrated the opportunities offered using biomass residues

for the preparation of activated carbons by H_3PO_4 -assisted hydrothermal carbonization and subsequent activation treatment. This methodology allows the preparation of activated carbons using lower concentrations of H_3PO_4 compared to the conventional methodology, obtaining higher yields and greater porosity development. This is not only relevant from an economic point of view, but it is also an effective way to approach a more environmentally friendly protocol. Therefore, a notable contribution was made towards the implementation of new methodologies for the use of biomass residues. Therefore, this Doctoral Thesis presents a promising outlook towards a new world of possibilities to obtain high-performance activated carbons for energy storage and production applications, which could be competitive in the market.

Related Publications

^[1] Chaparro-Garnica, J.; Mostazo-López, M. J.; Salinas-Torres, D.; Morallón, E.; Cazorla-Amorós, D. Residuos de biomasa como plataforma para obtener materiales carbonosos porosos mediante carbonización hidrotermal en presencia de H_3PO_4 . Boletín del Grupo Español del Carbón. 2020, 55:22-27.

^[2] Chaparro-Garnica, J.; Navlani-García, M.; Salinas-Torres, D.; Morallón, E.; Cazorla-Amorós, D. Highly Stable N-Doped Carbon-Supported Pd-Based Catalysts Prepared from Biomass Waste for H_2 Production from Formic Acid. ACS Sustain. Chem. Eng. 2020, 8, 15030-15043.

^[3] Chaparro-Garnica, J.; Salinas-Torres, D.; Mostazo-López, M. J.; Morallón, E.; Cazorla-Amorós, D. Biomass Waste Conversion into Low-Cost Carbon-Based Materials for Supercapacitors: A Sustainable Approach for the Energy Scenario. J. Electroanal. Chem. 2021, 880, 114899.

^[4] Chaparro-Garnica, J.; Navlani-García, M.; Salinas-Torres, D.; Morallón, E.; Cazorla-Amorós, D. H_2 production from formic acid using highly stable carbon-supported Pd-based catalysts derived from soft-biomass residues. Effect of heat treatment and functionalization of the carbon support. Materials 2021, 14(21), 6506.

^[5] Chaparro-Garnica, J.; Navlani-García, M.; Salinas-Torres, D.; Berenguer-Murcia, Á.; Morallón, E.; Cazorla-Amorós, D. Efficient production of hydrogen from a valuable CO_2 -derived molecule: Formic acid dehydrogenation boosted by biomass waste-derived catalyst. Fuel 2022, 320, 123900.

^[6] Chaparro-Garnica, J.; Guiton, M.; Salinas-Torres, D.; Morallón, E.; Benetto, E.; Cazorla-Amorós, D. Life Cycle Assessment of biorefinery technology producing activated carbon and levulinic acid. Journal of Cleaner Production.

The full Thesis can be downloaded from <http://rua.ua.es/dspace/handle/10045/124810>

Bifunctional electrocatalysts based on N-Doped graphene and modified with Ti and Co for unitized regenerative fuel cells

J. M. Luque-Centeno

Presented in 2021, Doctorado en Electroquímica, Ciencia y Tecnología. Universidad de Córdoba. Instituto de Carboquímica-CSIC, c/Miguel Luesma Castán, 4, Spain.

Supervisors: M. J. Lázaro (Instituto de Carboquímica-CSIC, Spain) and M. V. Martínez-Huerta (Instituto de Catálisis y Petroquímica, Spain)

jmluque@icb.csic.es

Objectives and Novelty

The increasing demand of energy that humanity had suffer in the last times, added to the global warming expanse associated to the fossil fuels used as main energy source, have made that the humanity has to afford one of its highest challenges: the search for new sources of sustainable energy. Currently, the use of electrochemical energy conversion systems like fuel cells (FC) and electrolyzers (PEM) have been raised as good candidate to solve this problem. These kinds of devices are so important than some government agencies have proposed some strategies in order to develop the use of green H₂ as alternative for the generation of electrical energy. In this sense, some strategies like the pickups stabilised by the European Union as “European Green Deal” or “EU Hydrogen Strategy” remarks the importance of contribute to the improvement of these technologies in order to reach a more sustainable future.

To accomplish these targets, low temperature unitized regenerative fuel cells (URFC) are a promising technology for storing energy via hydrogen. A URFC consists of a single device capable of working as a FC and WE, in such a way that only one of the modes is operational in time. With these devices is possible to generate hydrogen by the electrolysis of water supplied by renewable energies, its storage and its use directly in the URFC to obtain electricity when necessary. However, development of these technologies has its main limitation in the oxygen electrode reactions, which are the oxygen reduction (ORR) and evolution (OER) reactions, whose high overpotential in both reactions (1.23 V vs RHE) make necessary the use of catalysts based on noble metals which increase significantly the cost of manufacture. To solve this, in the last decade the efforts have been focused in the use of carbon-based materials as catalysts combined with early transition metals, creating a new range of materials named *composites*, whose high conductivity, availability and stability make them good candidates to substitute actual noble metal-based catalysts as Pt or Ir.

For this reason, the aim of this doctoral thesis is the design and optimization of a synthesis method which allow the obtention of *composites* prepared by combining nitrogen doped graphene with Ti and Co nanoparticles. This work has been focused in the optimization of some parameters as the precursor mixture preparation, in order to obtain different N-doped graphene structures, and the pyrolysis

temperature and time for the thermal reduction step.

Results

The *composites* synthesis starts with the preparation of a precursor mixture based on graphene oxide, urea and a metallic precursor (NrGO). In the first part of this work, monometallic Ti *composites* have been prepared by pyrolyzing the above mixture at 800 °C at different duration times (1h, 2h and 3h). Physicochemical characterisation have shown a very similar chemical composition with a metal amount around 20 – 30 wt.%. The nitrogen has been successfully incorporated into titanium *composites*, but decreases with pyrolysis time. It is observed the presence of TiO₂ anatase and rutile in all composites. In addition, *composites* annealed at low temperatures show the formation of Ti-N species and mixed oxides of Ti³⁺. Electrochemical characterization has been carried out using a three electrodes system in alkaline environment. Comparing all Ti-based *composites* can be demonstrated that the combination of graphene doped with Ti oxide nanoparticles have achieved much better electrocatalytic performance than bare N-doped graphene and Ti-based graphene without N species. Activity towards OER have showed similar results, where Ti-based catalysts have shown higher current than N-doped graphene *composite*, confirming that addition of Ti increase the catalytic performance of materials[1]. The metal effect has been investigated substituting Ti by Co. Co-based material has been prepared using similar synthesis conditions used to obtain the best bifunctional Ti catalyst. Results show that Co and Ti *composites* have similar metal and nitrogen loading with no remarkable changes in the physicochemical characterization. According to the electrochemical characterization, Co *composite* have shown better activity towards ORR and OER than Ti *composites*. In addition, the electrochemical stability is significantly improved by using cobalt in the *composite*[2].

The study of the combined effect of Ti and Co oxides mixed with N-doped graphene has been prepared using an atomic relationship 1:1 of Ti-Co precursors. In addition, the effect of the pyrolysis time and temperature has been studied at 700 and 800 °C for 1, 2 and 3 hours. Physicochemical characterisation has confirmed the introduction of N, Co and Ti in the *composite*. The use of different techniques as XRD, XPS and HAADF-STEM has demonstrated that the main metallic phase in those *composites* annealed at 700 °C are combined structures of CoTiO₃, while

in the catalysts annealed at 800 °C, Co and Ti oxides are presented as separately phases. Electrochemical characterization has revealed that catalysts annealed at 800 °C and low processing times have the best performance for both reactions, indicating that the presence of separate Co and Ti oxides promotes the formation of active sites. The stability of the catalysts for the ORR and OER show that catalysts synthesized at 800 °C are quite stable than those synthesized at 700 °C[3].

A second group of materials have been prepared with the aim of increase the specific BET area of the *composites*. In these materials, the synthesis method has been modified to obtain a new N-doped graphene structure called *cryogel* (NGA). In addition, the influence of the Co precursor has been studied employing three different Co salts: $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Cl), $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Nit) and $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Ac). The absorption isotherms obtained for the new *composites* have shown an increased BET area with an increase of 100 m^2/g compared with reduced graphene-based *composites*. Chemical composition determined by ICP-OES revealed that the metal amount and distribution are affected by the employed Co precursor, meanwhile, nitrogen amount is equal in all bimetallic *composites*. Crystalline phases determined by XRD are very similar than founded in the catalysts pyrolyzed at 800 °C in the previous study. XPS results reveals that all bimetallic *cryogels* have similar properties, where N-pyridinic is the predominant nitrogen specie. Electrochemical measures performed by the same methods than the previous studies have revealed that the bests bifunctional catalysts are TiCo/NGA-Ac and TiCo/NGA-Nit, suggesting that using counterions with higher sizes as NO_3^- and CH_3COO^- allows the formation of higher number of active sites.

To compare the electrochemical behaviour of the best catalysts, the final part of this work has been the study of the bifunctional behaviour in a prototype URFC (**Figure 1**). Catalysts have been sprayed in a carbon substrate and employed as oxygen electrode using a Fumion® FAA-3-50 as anionic alkaline membrane and a Pt/C (40%) electrode as hydrogen electrode. Measures on FC mode show that the best catalysts have been the TiCo/NGA-Ac and TiCo/NrGO-800-1h. In electrolyser mode, the best catalysts have been TiCo/NGA-Ac, with better performance than Pt/IrO₂ commercial catalysts, demonstrating that those catalysts prepared with N-doped graphene *cryogels* as carbon phase have the best bifunctional performance[4].

Conclusions

In this study, a simple, fast and reproducible method has been designed for the obtention of catalysts based on N-doped graphene and Co and isolated materials as TiO₂. This synthesis method can be used to the obtention of different formulation of materials, with different metallic phases and carbon-based materials, obtaining active catalysts for ORR

and OER in all cases.

In addition, the postulated method has allowed the study of physicochemical properties of different materials which have helped to understand which active sites are more important to obtain catalysts for the oxygen electrode in a URFC.

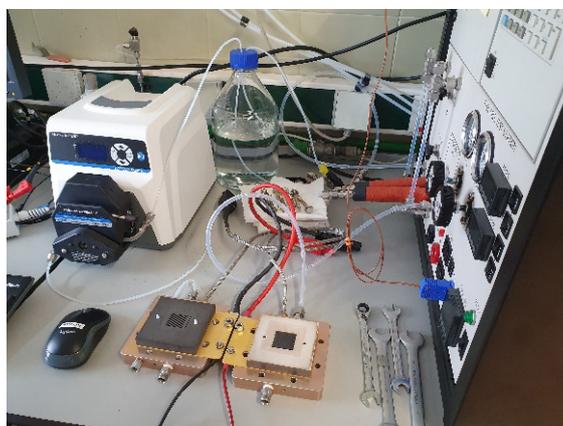


Figure 1. Prototype URFC system used to determine electrocatalysts activity.

Related Publications

- [1] J. M. Luque-Centeno, M. V. Martínez-Huerta, D. Sebastián, S. Pérez-Rodríguez, and M. J. Lázaro, "Titanium Dioxide/N-Doped Graphene Composites as Non-Noble Bifunctional Oxygen Electrocatalysts," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 60, no. 51, pp. 18817–18830, Dec. 2021, doi: 10.1021/acs.iecr.1c02896.
- [2] J. M. Luque-Centeno, M. V. Martínez-Huerta, D. Sebastián, G. Lemes, E. Pastor, and M. J. Lázaro, "Bifunctional N-doped graphene Ti and Co nanocomposites for the oxygen reduction and evolution reactions," *Renew. Energy*, vol. 125, 2018, doi: 10.1016/j.renene.2018.02.073.
- [3] J. M. Luque-Centeno, M. V. Martínez-Huerta, D. Sebastián, J. I. Pardo, and M. J. Lázaro, "CoTiO₃/NrGO nanocomposites for oxygen evolution and oxygen reduction reactions: Synthesis and electrocatalytic performance," *Electrochim. Acta*, vol. 331, 2020, doi: 10.1016/j.electacta.2019.135396.
- [4] D. Sebastián, G. Lemes, J. M. Luque-Centeno, M. V. Martínez-Huerta, J. I. Pardo, and M. J. Lázaro, "Optimization of the catalytic layer for alkaline fuel cells based on fumatech membranes and ionomer," *Catalysts*, vol. 10, no. 11, 2020, doi: 10.3390/catal10111353.

Full Thesis can be downloaded from <https://digital.csic.es/handle/10261/244352>

Síntesis de electrocatalizadores basados en perovskitas, espinelas y materiales carbonosos para reacciones de almacenamiento y producción de energía

Synthesis of electrocatalysts based on perovskites, spinels and carbon materials for energy storage and production

Jhony Xavier Flores Lasluisa

Presented in June 2021, Instituto Universitario de Materiales, Universidad de Alicante, 03690, Alicante, Spain

Supervisors: Emilia Morallón Núñez (Universidad de Alicante, Spain) and Francisco Huerta Arráez (Universidad Politécnica de Valencia, Spain)

jhony.flores@ua.es

Objectives and Novelty

Currently, there is a huge interest in developing new technologies eco-friendlier and more sustainable to obtain energy and suppress the dependence on fossil fuels. In this context, electrochemical devices such as fuel cells, metal-air batteries and electrolyzers are presented as promising alternatives to store and produce energy. However, they require electrocatalysts based on noble metals to proceed with the involved reactions, being this one of the main problems in completely implanting these technologies at a large scale. Therefore, it is essential to develop alternative electrocatalysts based on abundant and cheap elements. Among the different alternatives, perovskite and spinel-based materials are considered a great option because it is possible to tailor their physicochemical and electrochemical properties and as consequence their electrocatalytic behaviour.

Despite the great properties of metal oxides, these have two main disadvantages related to their low surface area and electrical conductivity that limit their application by themselves. To mitigate these drawbacks, they require to be mixed with carbon materials which can solve these problems and enhance the electrocatalytic behaviour. However, the role of carbon materials is not only mitigating the described problems, but it might also participate in the reactions. Thus, the main objective of this Doctoral Thesis is to synthesize perovskite- and spinel-based materials active for the electrochemical reactions (oxygen reduction reaction (ORR), oxygen evolution reaction (OER), and hydrogen evolution reaction (HER)), mixed these metal oxides with carbon materials (mainly carbon black) and to understand the role of carbon materials in the reaction mechanisms.

Results

The doping of perovskite-based materials (LaBO_3 , where B is a 3d transition metal) with another 3d transition metal is expected to enhance the oxygen molecular reactions. For this purpose, the $\text{LaMn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ perovskites were synthesized by a sol-gel method and characterized by different techniques. The results indicated that the cobalt substitution affects the crystallographic parameters and surface cation composition. The cobalt substitution stimulates

the enrichment of B cations with higher oxidation states, which can affect positively the ORR activity. However, low cobalt content seems to enhance the ORR catalytic activity of the perovskite oxides (Figure 1). For OER, it is preferable to have more Co^{3+} species but to have a bifunctional catalyst the concentration of cobalt must be low ($x=0.3$ and 0.5). The carbon black (Vulcan) was reported to have an important role in the reactions due to the formation of C-O-B species during the physical mixing, which favour the electron transfer enhancing the catalytic performance. Moreover, the carbon material can act as a co-catalyst in the ORR by producing HO_2^- , whereas in the OER can release the active sites by spill-over of the O_2 .

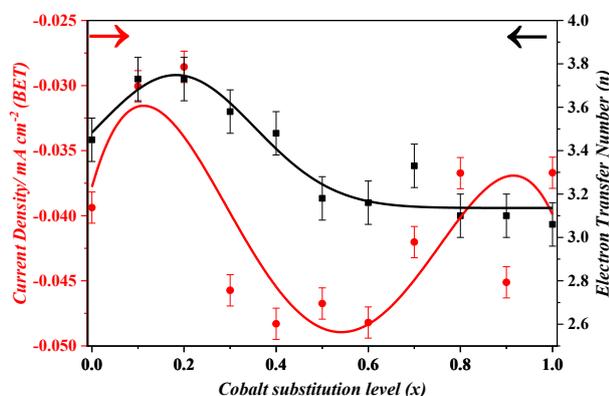


Figure 1. Change in BET-normalized current density and electron transfer number with increasing cobalt content in $\text{LaMn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ perovskite materials. The data were collected at 0.4 and 0.7 V for current density and electron transfer number, respectively.

The same study was performed for the LaNiO_3 perovskite obtaining the $\text{LaNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ perovskites. It was observed that on increasing the cobalt content the ORR activity increases due to the higher Co^{3+} content, whereas the OER decreases due to the lower Ni^{3+} concentration. It was also reported that the presence of cobalt increases the oxygen vacancies that favour electron transfer and improve the catalytic activity in ORR. Thus, to obtain a bifunctional electrocatalyst is important to have both cations in the material, also this provides higher stability in both reactions.

Apart from cation doping, there are other approaches to enhance the electrocatalytic activity. One approach is the synthesis of a LaMnO_3 perovskite by changing the ratio of La:Mn according to the formula $\text{La}_{1-x}\text{MnO}_z$. It was observed that the x value determines the formation of the type of spinel (cubic or rhombohedral) and the average crystallite size, as well as the number of Mn active sites. Among the different metal oxides, the sample $\text{La}_{0.6}\text{MnO}_z$ /Vulcan exhibited the best ORR performance and showed good stability. The great activity was related to the low average size of crystallites for the active phases, high concentration of surface manganese, the accurate concentration of Mn^{4+} species and oxygen vacancies.

Another approach to enhance the catalytic activity is through post-synthesis treatments. For this, copper ferrite nanospheres (CFNS) were synthesized by a solvothermal method. Then, they were calcined at different temperatures between 200-600 °C to generate different surface chemistry and crystal phases. Among the different samples, the sample calcined at 400 °C exhibits a greater electrochemical performance. This is associated with the presence of a cubic spinel structure and the formation of a copper active phase (tenorite). Moreover, its acceptable BET surface area and the smaller crystallite size of the phases affect positively the electrocatalytic performance.

To study HER, Co_3O_4 and CuCo_2O_4 spinel nanoparticles were synthesized by a drop-casting method employing mesoporous silica. The as-prepared nanoparticles were mixed physically with a microporous activated carbon to enhance the electrochemical performance. It was observed that copper favours the chemisorption of water molecules due to the presence of oxygen vacancies and Co^{3+} species. Moreover, the microporous carbon might participate actively in HER by acting as a hydrogen reservoir providing H_{ads} to the oxide nanoparticles, making the hybrid materials promising electrocatalysts for HER.

Conclusions

This Doctoral Thesis has shown the great catalytic performance of perovskite and spinel oxide materials in different electrocatalytic reactions, making them potential alternatives to commercial noble metal-based electrocatalysts. Moreover, several strategies have been carried out in this PhD Thesis to tailor the physicochemical properties of the metal oxides in order to have a higher concentration of active sites on the surface for better catalytic behaviour. Furthermore, it has been proven the active role of carbon materials in electrochemical reactions, which is necessary to enhance the electrocatalytic performance of metal oxides. Therefore, this Doctoral Thesis presents a promising outlook for obtaining potential alternative materials for the proposed reactions, and different strategies to improve the catalytic performance, which can be further used for future research.

Acknowledgments

J.X.F.-L. gratefully acknowledges MINECO for the financial support through FPI (BES-2017-081598). Moreover, the PID2019-105923RB-I00 project funded by MCIN/AEI/10.13039/501100011033 and MAT2016-76595-R, funded by MINECO and FEDER are also acknowledged for financial support.

Related Publications

[1] J.X. Flores-Lasluisa, J. Quílez-Bermejo, A.C. Ramírez-Pérez, F. Huerta, D. Cazorla-Amorós, E. Morallón. *Copper-doped cobalt spinel electrocatalysts supported on activated carbon for hydrogen evolution reaction*. *Materials*, 12-8, pp. 1302-1315 (2019)

[2] J.X. Flores-Lasluisa, F. Huerta, D. Cazorla-Amorós, E. Morallón. *Structural and morphological alterations induced by cobalt substitution in LaMnO_3 perovskites*. *Journal of Colloid and Interface Science*, 556, pp. 658-666 (2019)

[3] J.X. Flores-Lasluisa, F. Huerta, D. Cazorla-Amorós, E. Morallón. *Carbon material and cobalt-substitution effects in the electrochemical behavior of LaMnO_3 for ORR and OER*. *Nanomaterials*, 10-12, pp. 2394-2416 (2020)

[4] J.X. Flores-Lasluisa, D. Salinas-Torres, M.V. López-Ramón, M.A. Álvarez, C. Moreno-Castilla, Cazorla-Amorós, E. Morallón. *Copper ferrite nanospheres composites mixed with carbon black to boost the oxygen reduction reaction*. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 613 (2021)

[5] J.X. Flores-Lasluisa, F. Huerta, D. Cazorla-Amorós, E. Morallón. *Manganese oxides/ LaMnO_3 perovskite materials and their application in the oxygen reduction reaction*. *Energy*, 247-123456 (2022)

[6] J.X. Flores-Lasluisa, F. Huerta, D. Cazorla-Amorós, E. Morallón. *Transition metal oxides with perovskite and spinel structures for electrochemical energy production applications*. *Environmental Research*, 214-113731 (2022)

The full PhD Thesis can be downloaded from:
<http://rua.ua.es/dspace/handle/10045/125330>

Socios protectores del Grupo Español del carbón



Industrial Química del Nalón, S.A.
NalónChem