

## Indice

Editorial .....	1
Nuevos recubrimientos basados en disposiciones ordenadas de nanopartículas metálicas y nanofibras de carbono.....	2
Reseña Tesis Doctoral. Reformado de metano con CO <sub>2</sub> asistido con microondas.....	6
Reseña Tesis Doctoral. Comportamiento de CaO como sorbente regenerable para la captura de CO <sub>2</sub> .....	6
Reseña Tesis Doctoral. Materiales de carbono de alta superficie para almacenamiento de energía y desalinización de agua .....	7
Reseña . 8th Conference on Coal Research and its Applications (ECCRIA 8) .....	7
Reseña. Industrial Química del Nalón constituye un Consejo Científico Asesor en el que participan seis científicos de reconocido prestigio .....	8
Reseña. Carbón 2010 .....	8

## Junta Directiva del GEC

Presidente:  
**Rosa Menéndez López**

Vicepresidente:  
**Diego Cazorla Amorós**

Secretario:  
**José Rodríguez Mirasol**

Tesorera:  
**M<sup>a</sup> Jesús Lázaro Elorri**

Vocales:  
**M Victoria López Ramón**  
**Dolores Lozano Castelló**  
**J. Ángel Menéndez Díaz**  
**Francisco José Maldonado Hódar**  
**Francisco García Labiano**  
**Francisco Carrasco Marín**

Editores:  
**J. Ángel Menéndez Díaz**  
**Ana Arenillas de la Puente**

## Editorial

Este número 18 del Boletín del Grupo Español del Carbón es el cuarto que se publica este año 2010. Una cantidad igual a la del año 2009 y que esperamos consolidar en años sucesivos, de forma que nuestro Boletín tenga una periodicidad trimestral.

Como novedad más significativas de este nuevo Boletín cabe destacar que, a partir de ahora la publicación cuenta con número ISSN, que es el que figura en la parte superior derecha, siendo el título abreviado: "*Bol. Grupo Español Carbón*", el cual ha sido asignado por el Centro Nacional Español de ISSN. Por tanto, para las posibles referencias a los contenidos de esta publicación debería usarse junto con este número (ISSN 2172-6094), bien el título completo, bien el abreviado, seguido del número de la publicación y año, haciendo referencia o no, según proceda, a las páginas correspondientes que se quieran referir; independientemente de que el uso directo de la *url* de la página web del Boletín puede resultar, en ocasiones, más cómodo.

Otra novedad que encontrareis es la inclusión en la contraportada del Boletín un *faldón comercial* con los logotipos de los Socios Protectores del Grupo Español del Carbón, a los que queremos, aprovechando la oportunidad que nos ofrece esta Editorial, agradecerles su contribución al GEC.

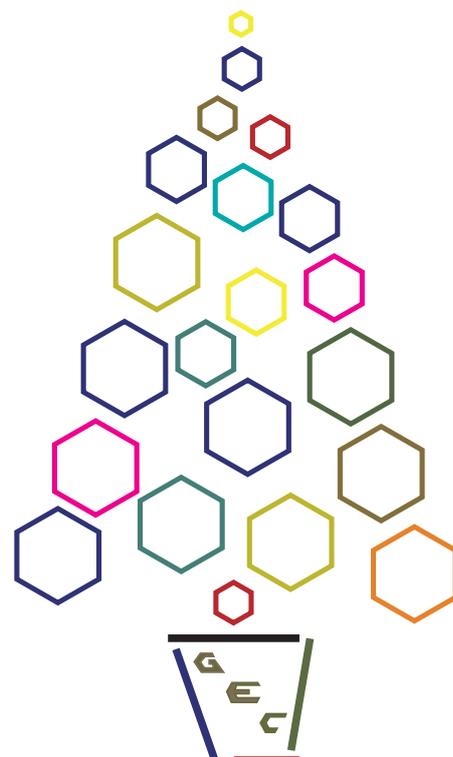
Espero que las buenas gestiones que la Junta Directiva del Grupo Español del Carbón está llevando en este sentido nos permitan en un futuro contar con nuevos Socios Protectores del GEC.

En lo que respecta a los contenidos del Boletín, y como viene siendo habitual, contamos con un artículo de divulgación sobre "*Nuevos recubrimientos basados en disposiciones ordenadas de nanopartículas metálicas y nanofibras de carbono*" y varias reseñas de Tesis

Doctorales, congresos y otros eventos que esperamos sean del interés de los suscriptores del Boletín y a cuyos autores queremos también agradecerles su contribución.

También aprovechamos la ocasión para adelantar que nuestra presidenta, la Dr. Rosa Menéndez, ha tenido la iniciativa de editar un número especial del Boletín de carácter monográfico, que estará dedicado íntegramente a los grafenos, ya que como es sabido ha sido objeto del último Premio Nobel de Física. La idea ha tenido una buena acogida por parte de la mayoría de los científicos relevantes en el campo, a los que la Dra. Menéndez ha invitado a escribir un artículo de divulgación para el Boletín. Por ello esperamos que este próximo número especial del Boletín os resulte de gran interés. ¡Gracias Rosa!

Finalmente, para concluir esta editorial, no queremos dejar pasar la ocasión de desearos unas muy felices Fiestas Navideñas y que el año 2011 os depare muchas alegrías.



## Nuevos recubrimientos basados en disposiciones ordenadas de nanopartículas metálicas y nanofibras de carbono.

Ángel Berenguer Murcia

Departamento de Química Inorgánica, Instituto Universitario de Materiales,  
Universidad de Alicante, Ap. 99 – 03080 Alicante, España

### 1 Introducción al depósito químico en fase vapor con catalizadores bimetálicos

Debido al alto grado de control que permite llevar a cabo, el depósito químico en fase vapor (CVD) catalizado es uno de los métodos más atractivos para el crecimiento de nanotubos y nanofibras de carbono sobre distintas superficies. El catalizador suele depositarse como una película fina o un recubrimiento lo más homogéneo posible, para luego convertirse en nanopartículas catalíticamente activas mediante un tratamiento térmico. De esta forma, los líquidos [1,2] o las nanopartículas coloidales son valiosos precursores de catalizadores [3,4] ya que pueden aplicarse sobre muchas superficies con distintas geometrías tales como mallas o matrices tridimensionales complejas [5]. También permiten la elaboración de patrones o disposiciones ordenadas sobre superficies planas mediante métodos como la "nanoimpresión" [6]. Anteriormente se ha descrito el desarrollo de un coloide de Co puro que demostró ser un catalizador muy eficiente para el crecimiento de nanofibras de carbono mediante depósito químico en fase vapor mejorado por plasma (Plasma-Enhanced CVD o PE-CVD). Sin embargo, dada la inestabilidad de los coloides de metales de transición en atmósfera oxidante [7] se hace necesario el desarrollo de sistemas catalíticos estables. El objetivo que nos propusimos fue la preparación de nanopartículas bimetálicas de Co/Pd estables en aire para el crecimiento de nanofibras de carbono. También hemos intentado esbozar una descripción sistemática de la variación de la actividad catalítica y la estructura de las nanofibras y la composición del coloide.

Las nanopartículas formadas por dos o más metales normalmente son mejores catalizadores que sus homólogos monometálicos en catálisis clásica debido principalmente a un efecto sinérgico [8]. Los catalizadores bimetálicos se han empleado anteriormente para catalizar el crecimiento de nanotubos de carbono por métodos láser, de arco voltaico o de CVD para obtener mejores rendimientos, control sobre su diámetro, mayores selectividades o para conseguir crecimientos a temperaturas más bajas [9-15]. A menudo los metales simplemente se alean directamente. Sin embargo, los coloides y los agregados polinucleares tienen una ventaja sobre las películas delgadas: poseen un núcleo metálico preformado en lugar de dominios metálicos. De esta forma, se pueden controlar el tamaño, la composición y el orden de este núcleo para una reacción catalítica dada [16]. Los precursores coloidales pueden prepararse con una distribución de tamaño de partícula estrecha, lo cual supone una ventaja a la hora de controlar el tipo de nanofibra que se forma.

### 2 Del depósito químico en fase vapor a los procesos asistidos por plasma

La obtención de nanotubos y nanofibras de carbón alineadas resulta particularmente importante desde el punto de vista tanto de estudios fundamentales como de aplicaciones. Hasta 1998, existían muy pocos resultados publicados acerca de la obtención de nanotubos de carbono alineados, hasta que Ren

et al. [17] publicaron un método para crecer nanotubos de carbono sobre áreas comparativamente grandes, que además poseía una ventaja fundamental sobre los métodos "tradicionales" de tratamiento térmico: podía llevarse a cabo a temperaturas inferiores a 666°C, considerada como la barrera para la utilización de vidrio como soporte. Hasta entonces, el único ensayo parcialmente exitoso se llevó a cabo creciendo nanotubos de carbono sobre una película de sílice mesoporosa que contenía partículas de hierro mediante descomposición térmica de acetileno a temperaturas cercanas a 700°C [18].

En experimentos en los que se usaba el depósito térmico la fuerza impulsora de la orientación de los nanotubos o de las nanofibras era la elevada densidad de núcleos que generaban a su vez una elevada densidad de nanotubos por unidad de superficie. Sin embargo, en el caso de aplicaciones como la emisión de campo se requieren disposiciones ordenadas en las que podamos encontrar un solo nanotubo de aproximadamente 1 µm de longitud separado del resto al menos el doble de su altura para minimizar los efectos de apantallamiento. De la misma forma, en aplicaciones microelectrónicas es necesario que cada microelectrodo esté bien separado. Esto no es posible empleando métodos térmicos clásicos. Sin embargo, el uso del PE-CVD permite el crecimiento de sistemas alineados en estas condiciones puesto que la fuerza impulsora para el alineamiento es el campo eléctrico en la pluma del plasma. A partir de los primeros experimentos con PE-CVD, se han desarrollado numerosas variaciones partiendo del mismo principio, como son el PE-CVD de filamento caliente [17], PE-CVD de microondas [19], PE-CVD de corriente continua (Ver Figura 1) [20, 21] y el PE-CVD de plasma de acoplamiento inductivo [22].



Figura 1. Fotografía de un proceso de CVD asistido por plasma (halo azul) o PE-CVD.

### 3 Disposiciones ordenadas de nanopartículas, nanotubos y nanofibras

Muchas de las aplicaciones de los nanotubos y las nanofibras de carbono tales como la emisión de campo, conexiones en circuitos integrados o el desarrollo de sensores para microelectrodos requieren de la posibilidad de disponer o posicionar dichas nanoestructuras con una orientación preferencial en disposiciones ordenadas, en ocasiones sobre áreas relativamente grandes. Esencialmente existen dos métodos para realizar

dichas disposiciones con un coste relativamente bajo: alineando nanofibras o nanotubos previamente crecidos usando algún tipo de ruta de post-procesamiento empleando suspensiones [23-25] o disponiendo un catalizador sobre una superficie para después crecer nanotubos o nanofibras mediante CVD o PE-CVD [26]. En este último caso, el uso de la litografía por haz de electrones resulta una herramienta extremadamente útil para crear patrones con una precisión de unos pocos nanómetros para productos de alto valor añadido [27]. Sin embargo, el proceso de escritura mediante haz de electrones no es apropiado para aplicaciones en las que se requiera la preparación de áreas relativamente grandes, además del hecho de que los dispositivos necesarios para estos procesos son de un elevado coste. Una alternativa que se ha desarrollado durante los últimos años se basa en técnicas litográficas "blandas", y se conoce como imprimación de nano-contacto o nanoimprimación [28], que recientemente se ha perfeccionado para el diseño de patrones arbitrarios con una resolución cercana a  $1\ \mu\text{m}$  [6]. La Figura 2 muestra un esquema detallado de dicho proceso, en el que se pueden conseguir disposiciones ordenadas de nanotubos y nanofibras sobre áreas relativamente grandes.

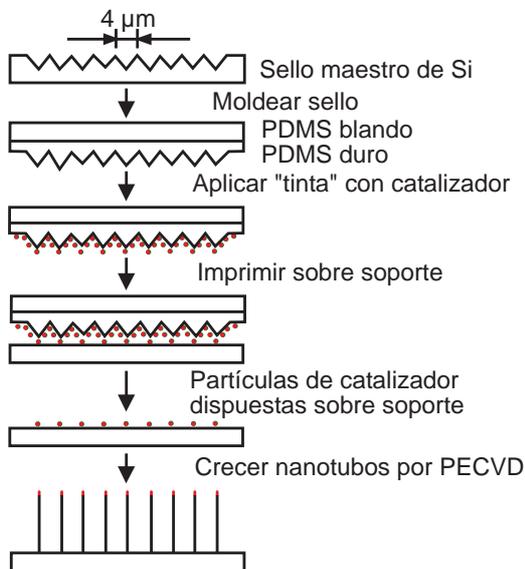


Figura 2. Esquema del proceso de nanoimprimación

#### 4 Crecimiento de nanofibras y nanotubos de carbono: Influencia del precursor

La Figura 3 muestra un ejemplo del tipo de nanopartículas que pueden emplearse como precursores catalíticos para el crecimiento de nanoestructuras de carbono. La Figura 4 muestra bosques de nanofibras alineadas crecidas a partir de coloides de Co/Pd con relaciones molares de 90:10 y 10:90, respectivamente. Se prepararon nanopartículas de aleaciones Co/Pd adaptando el método descrito por Domínguez-Domínguez *et al.* [29]. La solubilidad total de Fe, Ni y Co con Pd [30] permitió la preparación de una gama de coloides bimetalicos con contenidos de Co en Pd que fueron desde el 0 hasta el 90%. Las nanofibras se encuentran aisladas, y no entrelazadas, tal y como se observa normalmente en PE-CVD [31]. El alineamiento vertical se debe al campo eléctrico del plasma. El rendimiento de nanofibras fue similar en ambas muestras. Este trabajo representa un buen ejemplo del crecimiento de nanofibras a partir de nanopartículas metálicas, ya que la mayor parte de

los estudios anteriores se había estudiado el crecimiento sobre películas finas depositadas mediante pulverización por magnetrón [32]. La Figura 5 muestra imágenes de HRTEM de nanofibras individuales. El HRTEM y la retrodispersión Rutherford (Rutherford BackScattering o RBS) muestra un mecanismo de crecimiento a partir de la punta para todas las composiciones analizadas, en el cual la nanofibra crece a partir del centro catalítico, de tal forma que siempre se encuentra en la punta de la misma (ver insertos en la Figura 5). El diámetro de la nanofibra viene determinado por el tamaño de la nanopartícula catalítica. En ambos casos, se observó que el diámetro medio es aproximadamente 10 veces superior al tamaño del coloide, lo que indica una notable sinterización durante el proceso de CVD. Es posible que el plasma sea el responsable de esta sinterización [33,34]. Se han realizado intentos con el fin de paliar este efecto, como cambiar el soporte [35].

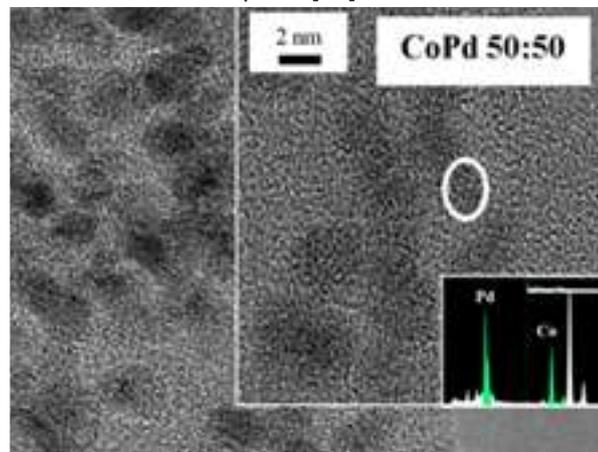


Figura 3. Micrografía de un coloide de Co/Pd (relación molar 50:50). Inserto: Espectro de EDX del coloide.

Existen diferencias notables entre las distintas nanofibras. El sistema rico en Co produce unas nanofibras con un diámetro de  $32\pm 8\ \text{nm}$ , mientras que el sistema rico en Pd genera nanofibras con un diámetro de  $21\pm 7\ \text{nm}$ . A pesar de que en todos los casos estudiados las paredes de las nanofibras de carbono presentaban un aspecto claramente gráfico, los coloides ricos en Pd resultan en nanofibras con una estructura más hueca y paredes delgadas (Figura 5a). Las nanofibras crecidas a partir de coloides ricos en Co parecen poseer una estructura compacta, con paredes más gruesas apiladas con una estructura similar a la "herringbone" (Figura 5b). La grafritización incrementa con el contenido en Co del catalizador. Ichi-Oka *et al.* [36] han observado que el Co es más activo que el Pd en la formación de carbón gráfico.

Las distintas morfologías de las nanofibras derivan del distinto comportamiento del catalizador durante el crecimiento. De acuerdo con nuestras observaciones, la relación entre el diámetro de la partícula en el eje de la fibra y el diámetro en el eje perpendicular al de la fibra (lo que se llamó la relación de aspecto) depende mucho de la composición del catalizador. El catalizador tiene una forma más redondeada para los catalizadores ricos en Co (relación de aspecto  $\sim 1$ ), pero es más alargado para el Pd. La relación de aspecto aumenta con el contenido en Pd, desde 1.4 para Co/Pd 90:10 hasta 4.3 para un coloide de Pd puro (Figura 6).

A medida que la partícula del catalizador se estira a lo largo del eje de la nanofibra, las partículas se

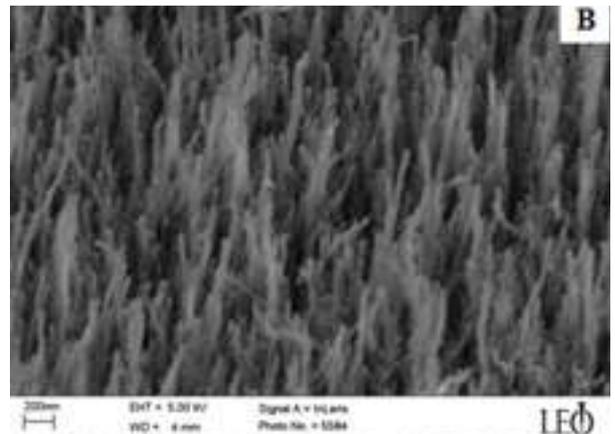
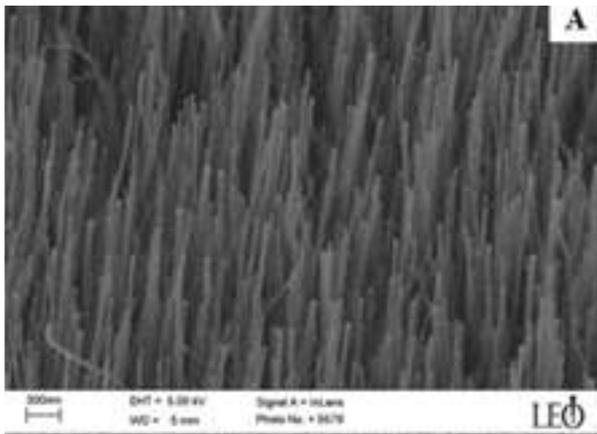


Figura 4. Imágenes SEM de nanofibras crecidas usando doloides con una composición molar de (A) Co/Pd 10:90 y (B) Co/Pd 90:10.

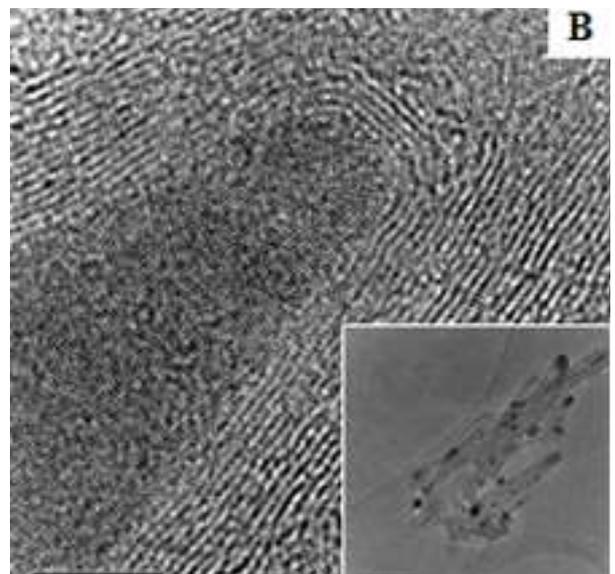
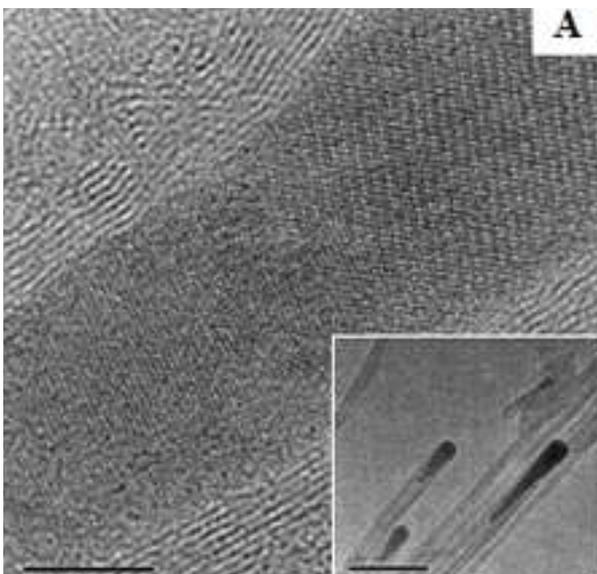


Figura 5. Imágenes de HRTEM de nanofibras usando coloides con composición (A) Co/Pd 10:90 y (B) Co/Pd 90:10. Escalas: 5 nm. Insertos: Imágenes de TEM de nanofibras individuales. Escalas: 100 nm.

hacen más estrechas, lo que resulta en nanofibras de diámetros menores (Figura 6).

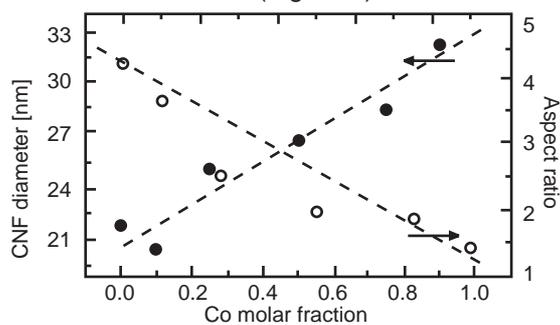


Figura 6. Variación de la relación de aspecto y el diámetro de las nanofibras con la composición del catalizador. Las líneas punteadas son sólo una ayuda visual.

Las nanopartículas del catalizador sufren deformaciones continuas durante el crecimiento de nanotubos, tal y como han revelado estudios de TEM *in situ* [37]. Esto ocurre mientras el catalizador es un sólido. Los puntos de fusión de las aleaciones Co/Pd no varían demasiado con la temperatura [38] de tal forma que las diferentes formas que se observan en la Figura 6 indican una variación en la velocidad de fluencia del metal, o que las paredes gráficas interaccionan más fuertemente con el metal en uno de los casos. Los extremos de las capas gráficas están ancladas a escalones

superficiales del catalizador, y esta unión es más fuerte en el caso del Co. La elongación continua y contracción de las partículas del catalizador con una cola en forma de cuña resulta en las nanofibras que se muestran en la Figura 5b. Por otra parte, la solubilidad del carbono y las velocidades de difusión son más bajas en el Pd.

El diámetro de la nanofibra se encuentra afectado por la variación en la composición molar de los coloides. Observamos una tendencia creciente de las partículas situadas en la punta de las nanofibras a estirarse a medida que aumentaba el contenido de Pd. Estos resultados son así un avance en conseguir un crecimiento controlado de nanofibras de carbono usando sistemas catalíticos preparados mediante métodos convencionales. Es necesario mejorar la forma de depósito de los coloides en los sustratos para obtener un sistema catalítico más disperso para poder obtener información más detallada acerca del crecimiento.

### 5 Conclusiones

El crecimiento de disposiciones ordenadas de nanofibras y nanotubos de carbono ha experimentado un desarrollo más que considerable durante la última década. Desde el crecimiento de las primeras "alfombras" de nanotubos no alineados sobre áreas inferiores a 1  $\mu\text{m}^2$  se ha logrado pasar a disposiciones perfectamente ordenadas de

nanotubos y nanofibras de varios milímetros de longitud, que además pueden cubrir áreas de hasta casi 1 cm<sup>2</sup>. A pesar de este devenir tan prometedor, el objetivo último dentro de estos sistemas aún se plantea como un reto importante: conseguir depositar nanocatalizadores individualmente sobre una superficie y ser capaces de crecer un nanotubo (o nanofibra) por cada nanopartícula depositada, de forma reproducible, sencilla y económica.

### Agradecimientos

El autor quisiera agradecer al Ministerio de Ciencia e Innovación por la concesión de un contrato dentro del Programa Ramón y Cajal (RyC-2009-03813).

### Bibliografía

- <sup>1</sup> K. Kind, J. M. Bonard, y L. Forro, *Langmuir* 16, 6877 (2000); Y. Murakami, Y. Miyauchi, S. Chiashi, y S. Maruyama, *Chem. Phys. Lett.* 377, 49 (200).
- <sup>2</sup> H. Ago, K. Murata, M. Yumura, J. Yotani, y S. Uemura, *Appl. Phys. Lett.* 82, 811 (2003).
- <sup>3</sup> B. Kleinsorge, V. B. Golovko, S. Hofmann, J. Geng, D. Jefferson, J. Robertson, y B. F. G. Johnson, *Chem. Commun.* 12, 1416 (2004).
- <sup>4</sup> H. Nishino, S. Yasuda, T. Namai, D. N. Futaba, T. Yamada, M. Yumura, S. Iijima, y K. Hata, *J. Phys. Chem. C* 111, 17961 (2007).
- <sup>5</sup> M. Cantoro, V. B. Golovko, S. Hofmann, D. R. Williams, C. Ducati, J. Geng, B. O. Boskovic, D. Jefferson, A. C. Ferrari, B. F. G. Johnson, y J. Robertson, *Diamond Relat. Mater.* 14, 733 (2005).
- <sup>6</sup> V. B. Golovko, H.W. Li, B. Kleinsorge, S. Hofmann, J. Geng, M. Cantoro, Z. Yang, D. A. Jefferson, B. F. G. Johnson, W. T. S. Huck, y J. Robertson, *Nanotechnology* 16, 1636 (2005).
- <sup>7</sup> S. Rudenkiy, M. Frerichs, F. Voigts, W. Maus-Friedrichs, V. Kemper, R. Brinkmann, N. Matoussevitch, W. Brijoux, H. Bönemann, N. Palina, y H. Modrow, *Appl. Organomet. Chem.* 18, 553 (2004).
- <sup>8</sup> H. Bönemann y R. M. Richards, *Eur. J. Inorg. Chem.* 10, 2455 (2001).
- <sup>9</sup> T. Guo, P. Nikolaev, A. Thess, D. T. Colbert, y R. E. Smalley, *Chem. Phys. Lett.* 243, 49 (1995).
- <sup>10</sup> H. Kataura, Y. Kumazawa, Y. Maniwa, y Y. Achiba, *Carbon* 38, 1691 (2000).
- <sup>11</sup> A. M. Cassell, J. A. Raymakers, J. Kong, y H. Dai, *J. Phys. Chem. B* 103, 6484 (1999).
- <sup>12</sup> A. R. Harutyunyan, B. K. Pradhan, U. J. Kim, y P. C. Eklund, *Nano Lett.* 2, 525 (2002).
- <sup>13</sup> W. E. Alvarez, B. Kitiyanan, y D. E. Resasco, *Carbon* 39, 547 (2001).
- <sup>14</sup> X. Li, S. Zaric, K. Welsher, y H. Dai, *J. Am. Chem. Soc.* 129, 15770 (2007).
- <sup>15</sup> T. Saito, S. Ohshima, K. Uchida, M. Yumura, y S. Iijima, *J. Phys. Chem. B* 109, 10647 (2005).
- <sup>16</sup> R. Raja, V. B. Golovko, J. M. Thomas, A. Berenguer-Murcia, W. Zhou, S. Xie, y B. F. G. Johnson, *Chem. Commun.* 15, 2026 (2005).
- <sup>17</sup> Z.F. Ren, Z.P. Huang, J.W. Xu, J.H. Wang, P. Bush, M.P. Siegal, y P.N. Provencio, *Science* 282, 1105 (1998).
- <sup>18</sup> W.Z. Li, S.S. Xie, L.X. Qian, B.H. Chang, B.S. Zou, W.Y. Zhou, R.A. Zhao, y G. Wang, *Science* 274, 1701 (1996).
- <sup>19</sup> C. Bower, W. Zhu S. Jin, y O. Zhou, *Appl. Phys. Lett.* 77 830 (2000).
- <sup>20</sup> V.I. Merkulov, D.H. Lowndes, Y.Y. Wei, G. Eres, y E. Voelkl, *Appl. Phys. Lett.* 76 3555 (2000).
- <sup>21</sup> M. Chhowalla, K.B.K. Teo, C. Ducati, N.L. Rupesinghe, G.A.J. Amaratunga, A.C. Ferrari, D. Roy, J. Robertson, y W.I. Milne, *J. Appl. Phys.* 90 5308 (2001).
- <sup>22</sup> L. Delzeit, I. McAninch, B.A. Cruden, D. Hash, B. Chen, J. Han, y M. Meyyappan, *J. Appl. Phys.* 91 6027 (2002).
- <sup>23</sup> L. Dai, A. Patil, X. Gong, Z. Guo, L. Liu, Y. Liu, y D. Zhu, *Chem. Phys. Chem.* 4 1150 (2003).
- <sup>24</sup> V.V. Tsukruk, H. Ko, y S. Peleshanko, *Phys. Rev. Lett.* 92, 065502 (2004).
- <sup>25</sup> S.J. Oh, Y. Cheng, J. Zhang, H. Shimoda, y O. Zhou, *Appl. Phys. Lett.* 82 2521 (2003).
- <sup>26</sup> V.I. Merkulov, D.H. Lowndes, Y.Y. Wei, G. Eres, y E. Voelkl, *Appl. Phys. Lett.* 76 3555 (2000).
- <sup>27</sup> K.B.K. Teo, S.B. Lee, M. Chhowalla, V. Semet, V.T. Binh, O. Groening, M. Castignolles, A. Loiseau, G. Pirio, P. Legagneux, D. Pribat, D.G. Hasko, H. Ahmed, G.A.J. Amaratunga. y W.I. Milne, *Nanotechnology* 14 204 (2003).
- <sup>28</sup> H. Ago, K. Murata, M. Yumura, J. Yotani, y S. Uemura, *Appl. Phys. Lett.* 82 811 (2003).
- <sup>29</sup> S. Dominguez-Dominguez, A. Berenguer-Murcia, D. Cazorla-Amoros, y A. Linares-Solano, *J. Catal.* 243, 741 (2006).
- <sup>30</sup> G. Gottstein, *Physical Foundations of Materials Science* (Springer-Verlag, Berlin, 2004), p. 502.
- <sup>31</sup> S. Hofmann, M. Cantoro, B. Kleinsorge, C. Casiraghi, A. Parvez, J. Robertson, y C. Ducati, *J. Appl. Phys.* 98, 034308 (2005).
- <sup>32</sup> D. Takagi, Y. Homma, H. Hibino, S. Suzuki, y Y. Kobayashi, *Nano Lett.* 6, 2642 (2006).
- <sup>33</sup> M. Cantoro, S. Hofmann, C. Mattevi, S. Pisana, A. Parvez, A. Fasoli, C. Ducati, V. Scardaci, A. C. Ferrari, y J. Robertson, *J. Appl. Phys.* 105, 064304 (2009).
- <sup>34</sup> S. Pisana, M. Cantoro, A. Parvez, S. Hofmann, A. C. Ferrari, y J. Robertson, *Physica E* 37, 1 (2007).
- <sup>35</sup> C. Mattevi, C. T. Wirth, S. Hofmann, R. Blume, C. Ducati, C. Cepek, A. Knop-Gericke, S. Milne, C. Castellina-Cudia, S. Doplafi, A. Goldini, R. Schlogl, y J. Robertson, *J. Phys. Chem. C* 112, 12207 (2008).
- <sup>36</sup> H. Ichi-oka, N. Higashi, Y. Yamada, T. Miyake, y T. Suzuki, *Diamond Relat. Mater.* 16, 1121 (2007).
- <sup>37</sup> S. Hofmann, R. Sharma, C. Ducati, G. Du, C. Mattevi, C. Cepek, M. Cantoro, S. Pisana, A. Parvez, F. Cervantes-Sodi, A. C. Ferrari, R. Dunin-Borkowski, S. Lizzit, L. Petaccia, A. Goldoni, y J. Robertson, *Nano Lett.* 7, 602 (2007).
- <sup>38</sup> H. Wang, M. S. Beleggratis, J. Treiner, y J. Tomiska, *J. Alloys Compd.* 220, 32 (1995).

## Reseña Tesis Doctoral

**Título:** *Reformado de metano con CO<sub>2</sub> asistido con microondas*

**Doctor que la ha presentado:** *Beatriz Fidalgo Fernández*

**Director/es de la Tesis:** *J. Ángel Menéndez, J.J. Pis*

**Dirección:** *Instituto Nacional del Carbón (C.S.I.C), Apdo. 73, 33080-Oviedo*

**E-mail:** *angelmd@incar.csic.es*

**Fecha:** *15 de Septiembre de 2010, Departamento de Energía, Universidad de Oviedo*

### Resumen:

El reformado de gas natural con vapor de agua es el proceso industrial más extendido para la producción de gas de síntesis (H<sub>2</sub> + CO) y subsecuentes productos. El reformado de metano con dióxido de carbono, o reformado seco, se considera una alternativa prometedora que permite potencialmente reducir las emisiones de CO<sub>2</sub> y producir gas de síntesis con una relación H<sub>2</sub>/CO menor. El principal inconveniente para su implementación industrial es que no existen catalizadores comerciales resistentes a los depósitos de carbono que se generan durante el reformado, por lo que se trabaja en el desarrollo de nuevos catalizadores y en cambios en el proceso que den lugar a conversiones elevadas y estables. El reformado de metano con CO<sub>2</sub> asistido con microondas y utilizando catalizadores basados en carbono que se estudia en este trabajo se plantea como un proceso novedoso que combina las propiedades catalíticas y dieléctricas que tienen algunos materiales carbonosos con el calentamiento en microondas, el cual favorece el desarrollo de reacciones catalíticas heterogéneas debido, entre otras cosas, a la generación de microplasma. Bajo determinadas condiciones de operación, el reformado seco asistido con microondas puede ser considerado como una combinación de las reacciones de descomposición de CH<sub>4</sub> y gasificación con CO<sub>2</sub> de

los depósitos carbonosos, permitiendo la regeneración continua de los centros activos. Temperaturas en el intervalo de 700 – 800 °C y proporciones elevadas de CO<sub>2</sub> en la alimentación, al menos 50 %, dan lugar a altas conversiones durante largos tiempos de operación. La utilización de un catalizador con buena actividad catalítica permite obtener elevadas conversiones operando con altos valores de velocidad espacial, lo que da lugar a altas producciones de gas de síntesis. De entre los catalizadores evaluados, los catalizadores consistentes en mezcla física de material carbonoso y catalizador metálico, son los más adecuados para el reformado seco de metano asistido con microondas. El material carbonoso seleccionado debería ser microporoso y poseer buena reactividad con CO<sub>2</sub>, y Ni/alúmina es el catalizador metálico que ha mostrado mayor actividad catalítica. El valor de consumo energético para el proceso de reformado de metano con CO<sub>2</sub> asistido con microondas, estimado en 4,6 kW·h por m<sup>3</sup> de H<sub>2</sub>, se considera prometedor en relación al consumo de la reacción de reformado de metano con vapor, por lo que el proceso podría llegar a ser competitivo, tanto desde un punto de vista de conversión como de consumo energético.

La memoria completa de esta tesis doctoral se puede descargar en:

<http://hdl.handle.net/10261/27755>

## Reseña Tesis Doctoral

**Título:** *Comportamiento de CaO como sorbente regenerable para la captura de CO<sub>2</sub>*

**Doctor que la ha presentado:** *Belén González García*

**Director/es de la Tesis:** *Juan Carlos Abanades, Mónica Alonso, Gemma Grasa*

**E-mail:** *abanades@incar.csic.es*

**Fecha:** *28 de Mayo de 2010, Departamento de Ingeniería Química y Tecnología del Medio Ambiente, Universidad de Oviedo*

### Resumen:

En los últimos años cada vez son más evidentes las consecuencias que el cambio climático tiene sobre la actividad humana. Para frenar este problema, los expertos recomiendan cambiar progresivamente el actual modelo energético reduciendo la emisión de gases de efecto invernadero (GEI). De entre todos ellos, hay que destacar las emisiones de CO<sub>2</sub>, que suponen más de un 80% de la contribución antropogénica al efecto invernadero.

Entre las distintas opciones planteadas para reducir de forma drástica las emisiones de CO<sub>2</sub>, su captura y almacenamiento está adquiriendo un especial protagonismo. En la actualidad se están desarrollando diversos sistemas de captura de CO<sub>2</sub>, tanto para aplicaciones industriales como para centrales térmicas, en los que la separación del CO<sub>2</sub> se lleva a cabo con el fin de almacenarlo permanentemente alejado de la atmósfera (en formaciones geológicas profundas). El presente trabajo se centra en el estudio del sistema de captura de CO<sub>2</sub> basado en ciclos de carbonatación/calcinación utilizando CaO obtenido de calizas naturales como sorbentes del CO<sub>2</sub>. Para que este proceso funcione, es necesario que las

partículas de CaO mantengan un cierto grado de actividad en un gran número de ciclos. De ahí la importancia de estudiar en laboratorio el comportamiento del sorbente en ensayos multiciclo de carbonatación/calcinación.

El trabajo tiene dos partes diferenciadas. En una primera parte, se ha estudiado el comportamiento de distintas calizas en ensayos multiciclo de carbonatación/calcinación en una termobalanza. De estas calizas, se escogió una de las que mejor comportamiento presentaba para estudiar la influencia de variables tales como el tamaño de partícula, la presión parcial de CO<sub>2</sub>, la temperatura de carbonatación, la temperatura de calcinación y el tiempo de calcinación.

Posteriormente, se ha desarrollado un modelo que permite predecir el comportamiento del sorbente en condiciones de alta temperatura de calcinación y largos tiempos de calcinación. Finalmente, dado que aunque las calizas naturales y las dolomitas son los mejores sorbentes de CaO para las plantas de captura de CO<sub>2</sub> a gran escala, la capacidad de captura de estos sorbentes decrece rápidamente con el número de ciclos de carbonatación/calcinación por lo que se ha estudiado el uso de sorbentes sintéticos basados en CaO con el fin de obtener

una mayor capacidad de captura con el número de ciclos.

En la segunda parte de este trabajo se ha estudiado el comportamiento del sorbente obtenido en los experimentos llevados a cabo en una planta piloto de 30kW instalada en el INCAR-CSIC. En primer lugar, se ha estudiado la actividad de estos sólidos, determinando para ello las velocidades de reacción

que cierran el balance de CO<sub>2</sub> en el lecho y cuyo cierre es del máximo interés para realizar una síntesis final de resultados y extraer consecuencias para el diseño de futuros reactores de carbonatación. Por último, se ha estudiado la atricción sufrida por la caliza en estos ensayos, factor fundamental a la hora de escoger el sorbente.

## Reseña Tesis Doctoral

**Título:** *Materiales de carbono de alta superficie para almacenamiento de energía y desalinización de agua*

**Doctor que la ha presentado:** *Tere Isabel Villar Masetto*

**Director/es de la Tesis:** *Ricardo Santamaría, Clara Blanco*

**Dirección:** *Instituto Nacional del Carbón (CSIC), Apdo. 73, 33080-Oviedo*

**E-mail:** *clara@incar.csic.es*

**Fecha:** *10 de septiembre de 2010, Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica, Universidad de Oviedo*

### Resumen:

El principio de la formación de la doble capa eléctrica permite tanto el desarrollo de sistemas de almacenamiento de energía (supercondensadores), como el de sistemas de desalinización (sistemas de desionización capacitiva). Este trabajo se ha centrado en el desarrollo de materiales de carbono adecuados para ser empleados como materiales activos en ambos sistemas, estudiando la influencia de las propiedades texturales y de la química superficial de los materiales desarrollados en su comportamiento electroquímico. Se han realizado estudios que permiten comprender mejor algunos aspectos que afectan de forma fundamental al comportamiento de los condensadores electroquímicos basados en materiales de carbono. A partir de dichos estudios se ha establecido la contribución de los distintos mecanismos de almacenamiento de energía (doble capa eléctrica y fenómenos de pseudocapacidad) a la capacidad total de los supercondensadores desarrollados. Los materiales de carbono de alta superficie se obtuvieron mediante activación química (KOH) de dos

precursores diferentes: una brea de mesofase sintética comercial y el producto de pirólisis de una brea de alquitrán de hulla de bajo valor añadido. Los materiales preparados presentaron un comportamiento muy bueno como materiales activos de electrodo en supercondensadores en medio ácido debido a la combinación de unas buenas propiedades texturales y una química superficial muy rica. Se han alcanzado valores de capacidad cercanos a los 300-350 F g<sup>-1</sup>, habiéndose demostrado que entre un 30 y un 50 % de este valor proviene de efectos pseudocapacitivos. Los estudios realizados con electrolitos neutros (NaCl) han permitido iniciar una nueva línea de investigación en lo que se conoce como desionización capacitiva, que permite la eliminación de iones del agua y que promete ser una vía alternativa para la desalinización de agua a gran escala. Los carbones activados con mayor proporción de agente activante han demostrado tener gran capacidad para retener iones de forma reversible, tanto a altas como a bajas concentraciones, lo que los convierte en materiales muy atractivos para esta aplicación.

## Reseña. 8<sup>th</sup> Conference on Coal Research and its Applications (ECCRIA 8)

**Autores:** *M. Carmen Mayoral Gastón, Instituto de Carboquímica, CSIC*

El pasado mes de septiembre se celebró la 8th Conference on Coal Research and its Applications (ECCRIA 8) en la Universidad de Leeds, organizado por el Coal Research Forum y la International Energy Agency, Clean Coal Division. El propósito de esta Conferencia es reunir investigadores de instituciones académicas y de la industria, para buscar intereses comunes y nuevas aportaciones en el área de la utilización y conversión de carbón. Se trataron temas como oxidación, gasificación, cocombustión, captura, emisiones y caracterización. Esta edición contó con 80 presentaciones orales y unos 30 posters. Estuvieron presentes investigadores de las universidades británicas de Leeds, Nottingham, Sheffield, Cranfield... de reconocida trayectoria en el campo del carbón y la energía. También fue notoria la presencia de Alemania, y más minoritarias aportaciones de Grecia, Italia, Holanda, Francia... Cabe destacar la presencia de España, en concreto con 4 presentaciones orales y 4 posters, por parte de investigadores del INCAR de Oviedo y del Instituto de Carboquímica, ambos del CSIC. Uno de los aspectos más interesantes de esta Conferencia es

la presencia de representantes industriales: Doosan Power Systems, E.On, ScottisPower, no solo con su financiación sino también con sus aportaciones científicas, que le otorga a la reunión gran realismo sobre los intereses y preocupaciones del sector comercial del carbón.

La ciudad de Leeds es un vibrante núcleo urbano, con gran ambiente universitario y comercial, lo que contribuyó al éxito de la Conferencia. Uno de los atractivos turísticos de la ciudad es el Royal Armouries (Museo Real de Armaduras), un moderno museo diseñado para albergar la colección británica más importante de armas y armaduras. La sala War Gallery fue la elegida por la organización del congreso para celebrar la cena de gala, entre lanzas y recreaciones de escenas de guerra medieval. A modo de conclusión del evento, la organización resaltó que la importancia del carbón en Europa queda reflejada en la presencia industrial en la conferencia, e invitó a los asistentes a acudir a la próxima edición de la Clean Coal Technologies, organizada por la IEA a celebrarse en Zaragoza en Mayo de 2011.

## Reseña. Industrial Química del Nalón constituye un Consejo Científico Asesor en el que participan seis científicos de reconocido prestigio

*Industrial Química del Nalón, 8 de octubre de 2010*

Industrial Química del Nalón ha constituido un Consejo Científico Asesor con el objetivo de contar con un equipo cualificado y experimentado que le asesore en temas de estrategia en innovación y diversificación empresarial. Se trata de un canal que pretende trasladar el mundo de la ciencia al entorno de la empresa, donde se realizarán aportaciones que revertirán en beneficio de la industria química y de la comunidad científica. Industria Química del Nalón empezó a madurar esta idea en septiembre del año pasado, cuando decidió dar un impulso estratégico a la innovación para que la empresa evolucionara hacia nuevos productos, procesos y líneas de negocio.

El Consejo está formado por seis profesionales científicos ajenos a la compañía. Cada uno de estos

seis profesionales ha sido invitado por su conocimiento, experiencia y prestigio, relacionado con el negocio y/o con el entorno de la industria química y su previsible futuro.

Rufino Orejas, presidente de la compañía, ha trasladado que "para la empresa es un honor, una satisfacción y un estímulo poder enriquecerse con los conocimientos de cada uno de estos científicos. Igualmente también sentimos una enorme gratitud por el esfuerzo y la dedicación que están demostrando hacia Industrial Química del Nalón".

Los miembros que forman parte de este Consejo Científico Asesor son José Barluenga, Avelino Corma, Mario Díaz, José Luis Jorcano, Carlos López Otín y Rosa Menéndez



Para más información. Nuria Fernández Fernández. [nuria@comunicacionprofesional.com](mailto:nuria@comunicacionprofesional.com)

## Reseña. Carbón 2010

**Autores:** Patricia Álvarez Rodríguez y Silvia Roldán Luna

**Dirección:** Instituto Nacional del Carbón, CSIC

Con el lema From nano to macro se celebró este año en la ciudad norteamericana de Clemson, en Carolina del Sur, la conferencia internacional Carbon 2010, organizada por la American Carbon Society. Un moderno centro de conferencias situado a orillas del lago Hartwell fue el lugar elegido para la celebración del congreso.

La representación española en la conferencia, aunque menor que el año anterior, como viene siendo habitual cuando se celebra fuera de Europa, contó con 23 contribuciones de las 667 presentadas en total. Las instituciones representadas fueron el Instituto Nacional del Carbón, el Instituto de Catálisis y Petroquímica, la Universidad de Alicante, la Universidad de Málaga, la Universidad Autónoma de Madrid, la Universidad Carlos III, Universidad de Granada, la Universidad de Sevilla e Ikerbasque. Las sesiones se iniciaron con conferencias plenarias, seguidas de sesiones orales y sesiones de póster. Las plenarias, con una gran afluencia de público,

corrieron a cargo de Rod Ruolf (Graphene-based materials), Roland J.M. Pellenq (The molecular simulation of porous carbons: towards realistic, multi-scale property prediction), Robert Hurt (Challenges for carbon science at the interface with biological systems) y Tim Burcell (The mechanism and consequences of neutron irradiation damage in graphite: from the nano to the millimeter scale). Posteriormente, y en cuatro sesiones paralelas en las que el aire acondicionado fue dejando poco a poco helados a los asistentes, se llevaron a cabo las sesiones orales, todas con una destacable participación de los miembros del GEC. Los temas principales este año fueron aquellas relacionadas con grafenos, nanotubos y fullerenos (en línea con la temática de este año del premio Nobel de Física), con microestructura y propiedades, con almacenamiento y generación de energía; y también con fibras y composites. Otros temas con un menor número de trabajos presentados fueron Biología y Medicina; Medioambiente y seguridad; electrónica

y sensores; síntesis de precursores y caracterización; procesos de conversión; nuevas técnicas experimentales; y modelización molecular. Las tres sesiones de pósters, organizadas por las tardes, contaron todas ellas con contribuciones de miembros del GEC y fueron ampliamente seguidas y amenizadas con un pequeño tentempié.

La celebración de la conferencia sirvió de marco ideal para la entrega de diversos premios. Concedido por el *French Carbon Group*, el premio GFECE fue otorgado a Luca Ortolani. El *British Carbon Group* concedió el premio Brian Kelly a Jean-Philippe Tessonier. Elsevier concedió el premio Carbon Journal a Sebastian Osswald. Aparte de los premios Mrozowski, Walter y Bob Meyer concedidos a estudiantes por su contribución a la conferencia, la *American Carbon Society* concedió los premios Fellow of the American Carbon Society al doctor John Chang, el Graffin Lectureship a los doctores Ray Baughman y Fred Baker, el premio Pettinos al profesor Hui-Meng Cheng. Por último, y tras una magistral charla acerca de la versatilidad de los materiales de carbono, el premio SGL-George Skakel Memorial fue concedido este año al miembro del Grupo Español el profesor Francisco Rodríguez Reinoso. Vayan para él, y para el resto de agradecidos nuestras más sinceras felicitaciones por estos tan merecidos premios.

El comité organizador, liderado por los profesores Mark Thies y Amod Ogale, se encargó además de organizar distintas actividades sociales. Las comidas,

incluidas la de la *American Carbon Society* del miércoles y la de la cena de gala, resultaron ajustarse a la perfección a los estándares americanos. Todas constaron de canapés ligeros a base de verduras y ensaladas, en las que las famosas cookies fueron las reinas de los postres. Mención a parte merecen el cóctel de bienvenida (celebrado especialmente por la comunidad española que acababa de proclamarse campeona del mundo de fútbol) y la visita a una plantación sureña. En esta última pudimos disfrutar de una auténtica barbacoa americana amenizada por una banda de músicos locales, en la que una intensa lluvia repentina puso el broche final a la velada. Además, tuvimos la oportunidad de conocer un poco mejor la cultura americana en una excursión a la cercana ciudad de Greenville. Y, por supuesto, no nos fuimos sin recorrer en barco el maravilloso lago Hartwell, aunque eso motivó que algunos de nosotros tuviésemos que mojarnos los pies al ceder la pasarela de conexión con el embarcadero. Anécdotas de los congresos...

Mencionar, finalmente, que el año que viene la Carbon se trasladará al continente asiático. Miembros de la *Asian Association of Carbon Groups* promocionaron la Carbon 2011, que se celebrará en Shanghai del 24 al 29 de Julio. Tras la clausura de esta edición, con un balance más que positivo para el GEC, todo indica a que el año que viene tendremos una nueva oportunidad para demostrar nuestro alto nivel internacional. ¡Nos vemos en Shanghai!



Grupo de socios del GEC en la Carbon 2010

## Socios Protectores del Grupo Español del Carbón

