

INDICE

Funcionalización covalente de fulereno C ₆₀ para formar fuleren[60]isoxazolinas como ligantes potenciales a metales de transición.....	2
Novedosas películas antiestáticas a partir de nanocomuestos	8
Estudio y caracterización de la interfase MWCNT/Nafión en presencia de diferentes sondas electroquímicas	10
Bioreactores empacados con fibras de carbón activado como mediadores redox en la biotransformación anaerobia de 4-Nitrofenol hacia 4-Aminofenol	15
“One pot” síntesis de microesferas de carbono decoradas con nanopartículas metálicas	18
Reseña Tesis. Advanced nanostructured carbon materials for electrochemical energy storage devices: Supercapacitors and micro-capacitors.....	23
Reseña Tesis. CO ₂ Valorization by electrochemical reduction using catalysts supported on nanostructured carbon materials.....	26
Reseña Tesis. Coal combustion by chemical looping with oxygen uncoupling (clou) using cu-based oxygen carriers	29
Reseña Tesis. Carbon-based catalysts for oxidation and alcohol dehydration reactions.....	32
Reseña Tesis. Photochemical response of nanoporous carbons. Role as catalysts, photoelectrodes and additives to semiconductors	35

Editorial

Editor Jefe:

F. José Maldonado Hódar
Universidad de Granada

Editores:

Miguel Montes
INCAR. Oviedo

Patricia Álvarez
INCAR. Oviedo

Olga Guerrero
Universidad de Málaga

Jorge Bedia
Universidad Autónoma Madrid

M. Ángeles Lillo-Ródenas
Universidad de Alicante

Manuel Sánchez-Polo
Universidad de Granada

Isabel Suelves
ICB-CSIC, Zaragoza

Editor invitado:

En este volumen del Boletín del Grupo Español del Carbón (BGEC) se incluyen una serie de trabajos de investigación, que junto a los publicados en el volumen anterior del BGEC (Volumen 43/ Marzo 2017), fueron presentados en el Primer Congreso de la Asociación Mexicana de Carbono (AMEXCarb2015), el cual se llevó a cabo del 10 al 13 de noviembre de 2015 en las instalaciones del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica A. C. (IPICYT), localizado en San Luis Potosí, S.L.P., México. Este congreso marcó el inicio de una serie de eventos bianuales que tienen como objetivo reunir investigadores, estudiantes y profesionales de la industria para discutir ideas de interés mutuo que incluyen aspectos científicos, tecnológicos y la aplicación de materiales a base de carbono.

Como Editor del BGEC quiero agradecer la disponibilidad absoluta del Profesor René Rangel, Editor invitado de estos volúmenes, para coordinar los trabajos presentados. Quiero agradecer asimismo a todos los autores su contribución y su esfuerzo en preparar sus artículos y la calidad de los mismos. Estas contribuciones son siempre importantes para conseguir los objetivos comunes de difusión de la investigación relacionada con los materiales de carbón, tanto del BGEC como de la AMEXCarb. Quedo muy agradecido, espero que tengan mucho éxito en su labor científica y les ofrezco este medio para seguir difundiendo sus avances.

Profesor René Rangel Méndez

Asociación Mexicana de Carbono ([AMEXCarb](#)) - amexcarb@gmail.com

F.J. Maldonado-Hódar

Universidad de Granada. España.

Covalent functionalization of fullerene C₆₀ bearing fulleren[60]isoxazolines as potential ligands to transition metals.

Funcionalización covalente de fulereno C₆₀ para formar fulleren[60]isoxazolinas como ligantes potenciales a metales de transición.

A. Hernández-Calva, M. Arroyo,* A. Ramírez-Monroy*

Centro de Química del Instituto de Ciencias de la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla

Edificio IC8-103, Ciudad Universitaria, San Manuel, C. P. 72570, Puebla, Puebla, México

* Corresponding Author: s1marroyo@hotmail.com; armirez99@gmail.com

Abstract

Chemistry and functionalization of fullerene C₆₀ are focused primarily on its remarkable electron acceptor character, leading to the synthesis of a variety of chemically modified fullerenes with functional groups which serve as bridges to coordination and organometallic donor complexes. These materials show promising applications, from design of new drugs, in the area of health, to new materials in nanotechnology to be used in electronics and photochemical devices. Cycloaddition reactions covered in this article are the most efficient methods for fullerene C₆₀ functionalization, mainly cycloadditions [3 + 2] with 1,3-dipolar species such as nitrile oxides preferentially generate fulleren[60]isoxazolines monoadducts, which retain most of the electronic properties of fullerene C₆₀. Finally, herein we present the reactivity studies of metal azides as 1,3-dipolar species, which are being carried out in our laboratory, as a new direct method for the synthesis of fulleren[60]aziridines.

Resumen

La química y funcionalización de fulereno C₆₀ se ha enfocado principalmente en su notable carácter *aceptor* de electrones, llevando así la obtención de una amplia variedad de fullerenos modificados químicamente. Los cuales poseen grupos funcionales que sirven como puentes para complejos de coordinación y organometálicos *donadores*. Estos materiales muestran prometedoras aplicaciones, desde el diseño de nuevos medicamentos, en el área de la salud, hasta nuevos materiales en nanotecnología para ser usados en dispositivos electrónicos y fotoquímicos. Las reacciones de cicloadición de las que trata este artículo son de los métodos más eficientes para la funcionalización de fullereno C₆₀, principalmente las cicloadiciones [3+2] con especies 1,3-dipolares como óxidos de nitrilo para generar preferentemente monoadductos fulleren[60]isoxazolinas, los cuales retienen la mayoría de las propiedades electrónicas del fulereno C₆₀. Finalmente, en este trabajo se presentan los avances de estudios de reactividad de azidas metálicas como especies 1,3-dipolares que estamos llevando a cabo en nuestro laboratorio como un nuevo método directo para la síntesis de fulleren[60]aziridinas.

1. Introducción

Además del diamante y el grafito, en las últimas décadas nuevas formas allotrópicas de carbono han sido descubiertas, tales como la familia de los fullerenos. El fulereno C₆₀ (**1**) es el miembro más abundante y privilegiado de la serie, el cual tiene una estructura cuasiesférica, conformada por sesenta átomos de carbono equivalentes, y exhibe una geometría icosaédrica *I*_h constituida por 12 pentágonos y 20 hexágonos, en donde cada pentágono está rodeado de cinco hexágonos, de forma que dos pentágonos no pueden ser adyacentes entre sí [1,2], dando lugar a dos tipos de enlaces, [6:6] y [6:5], como se observa en la Figura 1 [1,3-5].

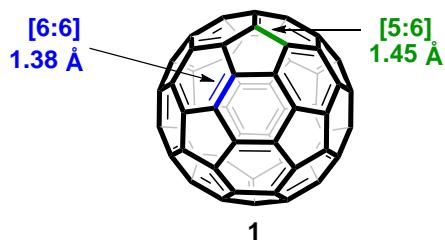


Figura 1. Estructura de fulereno C₆₀ constituida por 12 pentágonos y 20 hexágonos.

Figure 1. Fullerene C₆₀ structure consisting of 12 pentagons and 20 hexagons.

A partir de su descubrimiento en 1985 [6] y aunado a su producción en cantidades macroscópicas en 1990 [7], el fulereno C₆₀ ha sido considerado uno de los logros más sorprendentes y significativos en los últimos años desde el punto de vista científico, cautivando inicialmente con su inusual y elegante geometría, semejante a la del icosaedro truncado de Arquímedes [8], la cual está asociada a su alta solubilidad en hidrocarburos aromáticos y disulfuro de carbono, misma que se ve limitada en disolventes polares [3-5]. Sus deslumbrantes propiedades físicas, químicas y electrónicas dieron la pauta para el desarrollo de la química tridimensional del carbono [4], llevando a la obtención de numerosos derivados de fulereno C₆₀ funcionalizados. Estos derivados presentan mejoras respecto a las propiedades originales de fulereno C₆₀, entre ellas el aumento en la solubilidad, permitiendo una mayor manipulación y haciéndolos prometedores para su aplicación en diversas áreas, que abarcan desde materiales hasta biotecnológicas [9-13]. Al aprovechar las propiedades físicoquímicas y electrónicas del fragmento unido

a fulereno C₆₀, se da lugar a híbridos de fulereno C₆₀ con sorprendentes y excepcionales estructuras moleculares, con propiedades magnéticas, superconductoras, electroquímicas y fotofísicas interesantes para su aplicación en las diversas áreas [12-16], siendo al mismo tiempo candidatos para su uso como soportes en la construcción de estructuras macromoleculares. Todo esto ha despertado el interés en la síntesis y diseño de fulerenos modificados químicamente con una finalidad en particular.

2. Reactividad química general de fulereno C₆₀

Inicialmente se consideró al fulereno C₆₀ (**1**) como una “molécula súper aromática”. Sin embargo, los estudios por difracción de rayos-X revelaron la estructura de un polieno por la existencia de dos distancias de enlace CC diferentes (Figura 1), presentando desviación de la planaridad en los dobles enlaces debido a la geometría cuasi-esférica de la molécula misma [2,17-20]. Por lo tanto, de manera general son posibles tres tipos de transformaciones químicas para su funcionalización: a) reacciones de adición, b) reacciones de transferencia de electrones y c) reacciones de apertura de anillo [1,3,4]. De esta manera, se ha logrado la preparación de derivados de fulereno C₆₀ hidrogenados, alquilados, arilados, organometálicos, etc., principalmente sobre los enlaces [6:6]. Los métodos que han ofrecido mejores resultados para la funcionalización regioselectiva de fulereno C₆₀ son las reacciones de cicloadición [1+2] (**2**), [2+2] (**3**), [3+2] (**4**) y [4+2] (**5**) que permiten la introducción de diversos grupos orgánicos (Figura 2) [1,3,4].

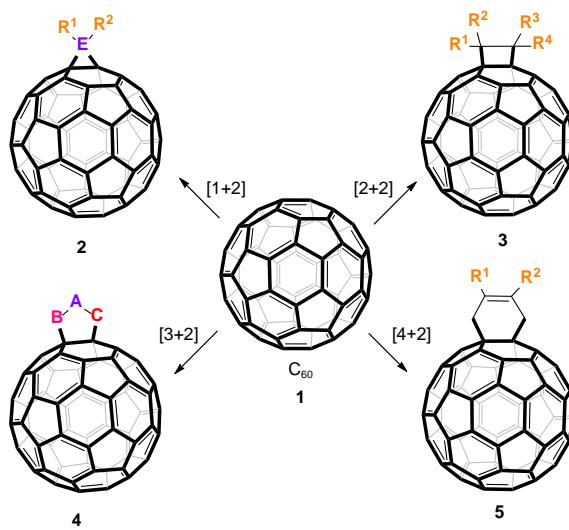


Figura 2. Reacciones de cicloadición sobre fulereno C₆₀.

Figure 2. Cycloaddition reactions on fullerene C₆₀.

Las cicloadiciones se pueden llevar a cabo en los enlaces [6:6] y [5:6], y en ambos casos pueden dejar los anillos del fulereno cerrados o abiertos. Sin embargo, las cicloadiciones más favorables, cinética y termodinámicamente, se llevan a cabo sobre los enlaces [6:6] sin la apertura de anillo [1,21-23], donde la densidad electrónica es alta y los enlaces [6:6] actúan como dienófilos, permitiendo que prácticamente cualquier grupo funcional pueda ser unido covalentemente al fulereno C₆₀ utilizando la cicloadición apropiada [1]. Además, las reacciones de

cicloadición van acompañadas de una disminución de la energía de tensión en la esfera de fulereno C₆₀, debido al cambio de hibridación de sp² a sp³ en los átomos de carbono sobre los cuales se lleva a cabo la adición [1,3,4].

3. Fulereno C₆₀ y su funcionalización orgánica por medio de cicloadiciones [3+2] con especies 1,3-dipolares

Las cicloadiciones [3+2] con especies 1,3-dipolares se consideran bastante insensibles al tipo de sustituyentes: hay preferencia por los dipolarófilos deficientes de electrones, la adición es esteroespecífica y se preserva la configuración original en el producto resultante, formando heterocíclicos de cinco miembros [21,24-27]. Las reacciones de cicloadición [3+2] al fulereno C₆₀ han sido de las más intensamente estudiadas debido a que la adición del fragmento orgánico puede ser controlada, los productos pueden aislar fácilmente y conducen a la formación preferente de un monoadducto [1,3,4], considerándose así uno de los métodos más viables para la funcionalización de fulereno C₆₀ en un enlace [6:6] de anillo cerrado [23]. Las especies 1,3-dipolares más ampliamente utilizadas son: los iluros de azometinos (**6**), los diazoalcanos (**7**), las nitrilaminas (**8**), los óxidos de nitrilo (**9**) y las azidas (**10**), presentadas en la Figura 3, acompañadas de las fórmulas de los productos de cicloadición [3+2] correspondientes (**11-15**).

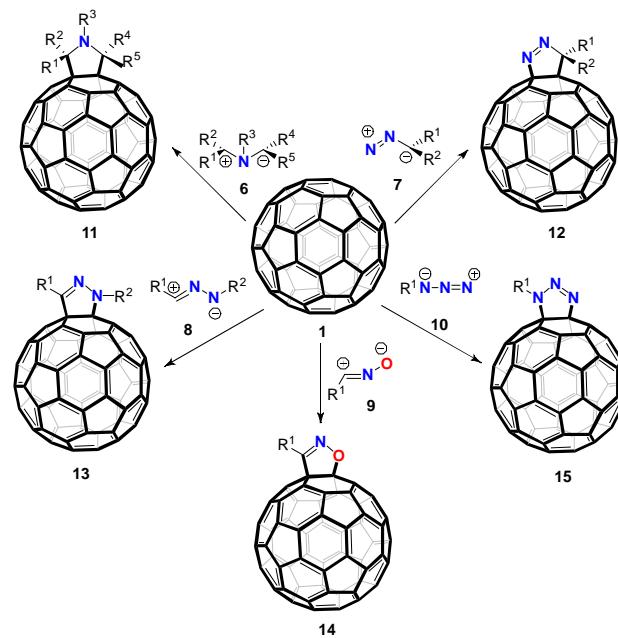
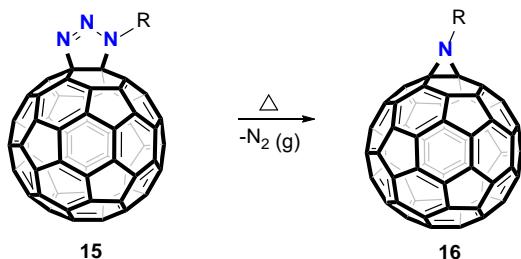


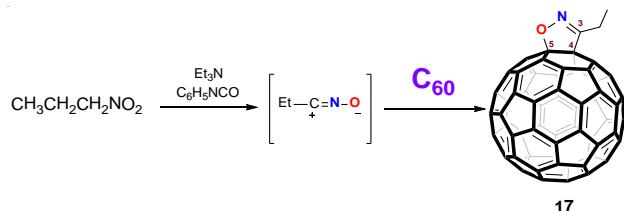
Figura 3. Cicloadiciones [3+2] de especies 1,3-dipolares sobre fulereno C₆₀.

Figure 3. Cycloadditions [3 + 2] of 1,3-dipolar species on fullerene C₆₀.

En el caso de las azidas (**10**), una vez formado el monoadducto fuleren[60]triazolina (**15**), éste puede transformarse en especies fuleren[60]aziridina (**16**) por la pérdida de N₂ (Figura 4). Por esta razón, la temperatura de la reacción debe mantenerse debajo de los 80 °C para que la adición se lleve a cabo preferentemente sobre los enlaces [6:6] y se mantenga la fuleren[60]triazolina (**15**) [1,28].

**Figura 4.** Obtención de fullereno[60]aziridinas por pérdida de N₂.**Figure 4.** Synthesis of fullereno[60]aziridines by loss of N₂.

El uso de óxidos de nitrilo (**9**) en la funcionalización de fulereno C₆₀ ha dado excelentes resultados en la obtención de monoadductos fullereno[60] isoxazolinas (**14**) por la formación de los enlaces C-C y C-O, y aunado a la disponibilidad de oximas con diversos sustituyentes ofrece gran versatilidad en la funcionalización de fulereno C₆₀ [21,29-31]. Los óxidos de nitrilo son producidos *in situ* principalmente por: a) deshidratación de compuestos nitro RCH₂NO₂ [32, 33] y b) por halogenación de oximas RHC=NOH seguida de deshidrohalogenación [26,32]. En algunos casos el haluro de hidroximoilo RXC=NOH puede ser aislado y después deshidrohalogenado. Siguiendo la primera ruta, en 1993 Meir y Poplawska reportan el primer derivado fullereno[60]isoxazolina (**17**) con un rendimiento del 29% de la reacción entre nitropropano, fenilisocianato, trietilamina y fulereno C₆₀, generando *in situ* el óxido de propionitrilo (Figura 5) [29].

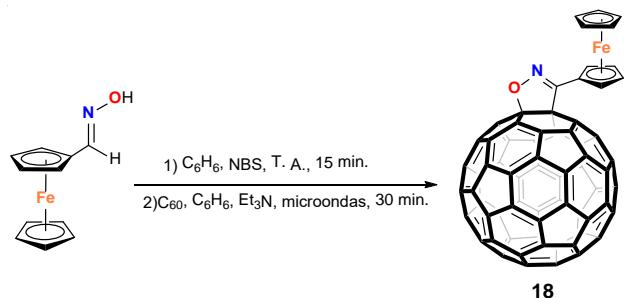
**Figura 5.** Síntesis de fullereno[60]isoxazolina por deshidratación de compuestos nitro.**Figure 5.** Synthesis of fullereno[60]isoxazoline by dehydration of nitro compounds.

En 1996 Irgatinger y Weber reportan cicloadiciones bifuncionales de óxidos de nitrilo sobre fulereno C₆₀ formando especies bis(fullereno[60]isoxazolina) [34]. Despues de estos trabajos iniciales, en 1997 Prato *y col.* reportan la obtención de varios monoadductos fullereno[60]isoxazolinas polifuncionalizados, incluyendo la incorporación de grupos orgánicos con centros estereogénicos [35]. Sin embargo, cuando fueron sometidos a temperaturas de 280-400 °C ó fueron tratados con [Mo(CO)₆] a refluxo en clorobenceno o con hidruro de diisobutilaluminio (DIBAL-H), esto condujo a un proceso de retro-cicloadición con la reducción del óxido de nitrilo y la regeneración de fulereno C₆₀ [35]. En 2007 Martín *y col.* reportan la síntesis de otra serie de fullereno[60] isoxazolinas y hacen estudios de retro-cicloadición térmica en presencia de triflato de cobre(II) [36]. Posteriormente, el mismo grupo de investigación lleva a cabo reacciones de este tipo en una serie de heterobisaductos fullereno[60]-isoxazolina/pirrolidina y observan la eliminación selectiva del anillo isoxazolina bajo las mismas condiciones [36].

A pesar de la retro-cicloadición en los derivados fullereno[60]isoxazolinas, la comunidad científica no pierde el interés en estos monoadductos debido a que, en comparación con las fullerenopirrolidinas, las fullereno[60]isoxazolinas presentan el mismo o un aumento en el carácter aceptor de electrones respecto al fulereno C₆₀ [37,38-40]. Se ha continuado con el desarrollo de derivados fullereno[60]isoxazolinas versátiles, estables, potencialmente coordinantes a metales de transición, y que además presenten atractivas propiedades químicas, electroquímicas y fotofísicas [37].

4. Fulereno[60]isoxazolinas y su coordinación a metales de transición

El interés hacia los derivados de coordinación y organometálicos de fulereno C₆₀ surgió con la idea de combinar la deficiencia electrónica de fulereno C₆₀, su gran área superficial y su capacidad para acomodar 6 electrones adicionales por molécula (que lo convierten en un excelente almacenador de energía), con centros metálicos de transición (buenos donadores de electrones y excelentes aceptores de energía solar) para dar lugar a materiales híbridos con potencial aplicación en la producción de energía verde como diádas aceptor-donador en celdas solares y aparatos para fotosíntesis artificial, o incluso para su aplicación en otros campos dependiendo del fragmento orgánico asociado, la naturaleza del metal y la forma en la que se encuentre conectado a fulereno C₆₀. Un modo de combinar una fullereno[60] isoxazolina y un compuesto de coordinación fue utilizar un sustituyente ferrocenilo en la aldoxima que genera el óxido de nitrilo (Figura 6) [41].

**Figura 6.** Fulereno[60]isoxazolina unida a ferrocenilo.**Figure 6.** Fullereno[60]isoxazoline attached to ferrocenyl.

La coordinación de metales de transición directamente a fullereno[60]isoxazolina fue reportada en 2011 por Ramírez-Monroy y Swager [42]. Los autores reportan que la síntesis de compuestos fullereno[60]isoxazolina con sustituyentes como 2-piridilo y 2-hidroxifenilo incrementa la capacidad coordinante del nitrógeno del anillo isoxazolina hacia metales de transición. La reacción entre [Re(CO)₅Cl] y la fullereno[60]isoxazolina funcionalizada con 2-piridilo (**19**) produce el complejo octaédrico **20**, Figura 7.

Por otra parte, los complejos de fulereno C₆₀ **22** y **23** fueron obtenidos en buenos rendimientos al hacer reaccionar la fullereno[60]isoxazolina funcionalizada con 2-hidroxifenilo (**21**) con los derivados organometálicos [Pt(2-fenilpiridina)(SEt₂) Cl] y [Ir(2-fenilpiridina)₂Cl₂], respectivamente (Figura 8). En este mismo trabajo, fue obtenida la estructura

cristalina del compuesto **22**, demostrando sin lugar a dudas que la capacidad coordinativa del átomo de nitrógeno del anillo isoxazolina sí es incrementada por la influencia cooperativa de los grupos orgánicos que se adicionan como sustituyentes en el anillo isoxazolina.

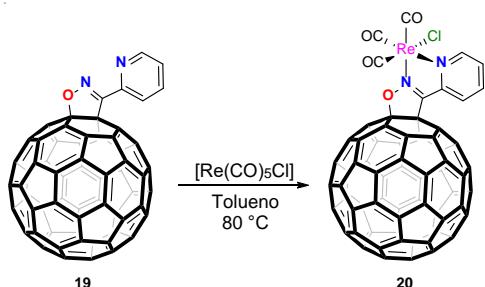


Figura 7. Coordinación directa del nitrógeno de un derivado fullereno[60]isoxazolina a renio.

Figure 7. Direct nitrogen coordination of a fullerene[60]isoxazoline derivative to rhenium.

Los espectros electrónicos y los estudios de voltamperometría cíclica realizados a los derivados orgánicos y a los complejos organometálicos que contienen fullereno C₆₀ indican que las propiedades originales del fullereno C₆₀ son retenidas aún con los fragmentos orgánicos y organometálicos unidos covalentemente a la superficie del fulereno. Por lo tanto, los complejos organometálicos de fulereno tienen un gran potencial para crear materiales funcionales para diversas aplicaciones.

Dadas las diferentes rutas de síntesis para la obtención de óxidos de nitrilo, la fácil incorporación de diversos grupos funcionales con propiedades

coordinantes y la selectividad con la que llevan a cabo reacciones de cicloadición [3+2] frente al fulereno C₆₀, así como la interesante reactividad recién encontrada de las fuleren[60]isoxazolinas resultantes frente a metales de transición, actualmente en nuestro grupo de investigación enfocamos nuestros esfuerzos al desarrollo de nuevos derivados fuleren[60]isoxazolinas, llevamos a cabo su estudio de reactividad frente a otros metales de transición y extendemos estos resultados para la obtención de nuevos materiales con nanotubos de carbono, en busca de mejores y más variadas solubilidades que permitan su potencial aplicación en áreas diversas.

5. Funcionalización covalente de Fullereno C₆₀ directamente con complejos de metales de transición

Por otra parte, en nuestro grupo de investigación también estamos explorando la funcionalización covalente de fullereno C₆₀ directamente a partir de complejos metálicos con ligantes azida, con la idea de que este ligante, como especie 1,3-dipolar, lleve a cabo una cicloadición [3+2] sobre el fulereno. Así, por ejemplo, el complejo [CpRu(PPh₃)₂(N₃)] se hizo reaccionar con fullereno C₆₀ esperando la obtención del correspondiente derivado fullereno[60] triazolina de rutenio(II) (**24**) (Figura 9). Sin embargo, el producto café obtenido después de la purificación por cromatografía en columna, fue analizado por espectrometría de masas-FAB⁺ y con base en que el espectro muestra como pico de mayor relación masa/carga, el de m/z = 1424, Figura 10, se sugiere que el complejo esperado (**24**) pierde N₂ para producir

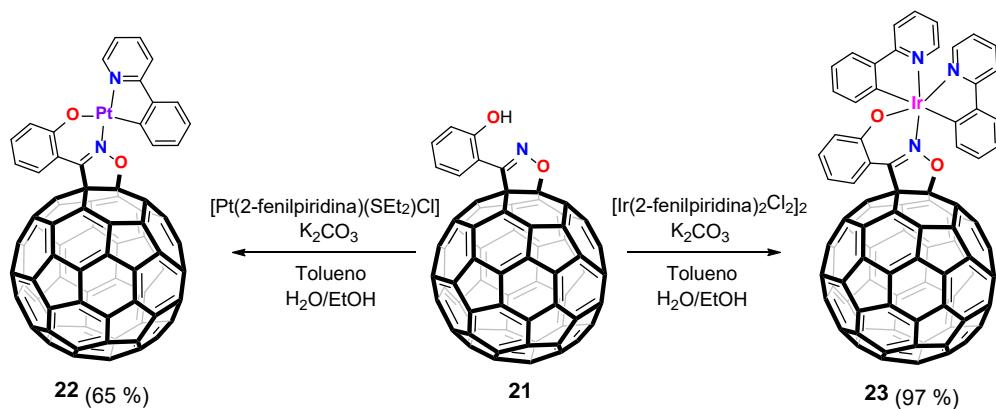


Figura 8. Coordinación directa del nitrógeno de un derivado fullereno[60]isoxazolina a platino e iridio.

Figure 8. Direct nitrogen coordination of a fullerene[60]isoxazoline derivative to platinum and iridium.

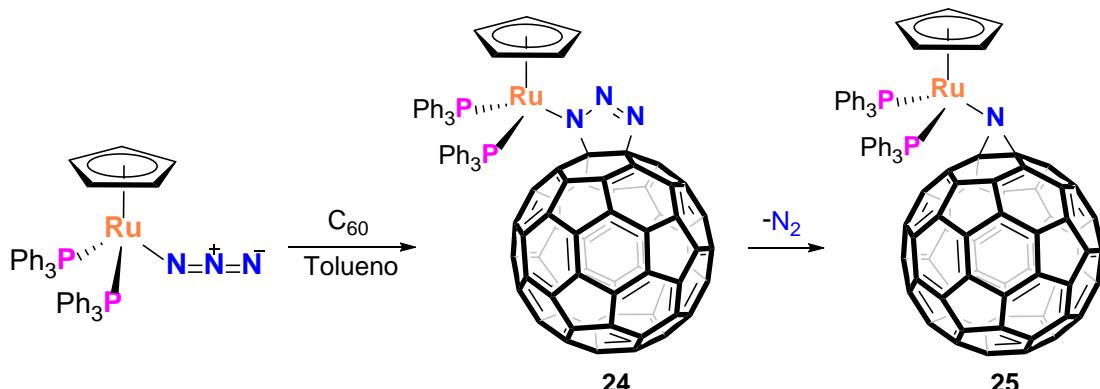


Figura 9. Funcionalización directa de fullereno C₆₀ con un compuesto organometálico.

Figure 9. Direct functionalization of fullerene C₆₀ with an organometallic complex.

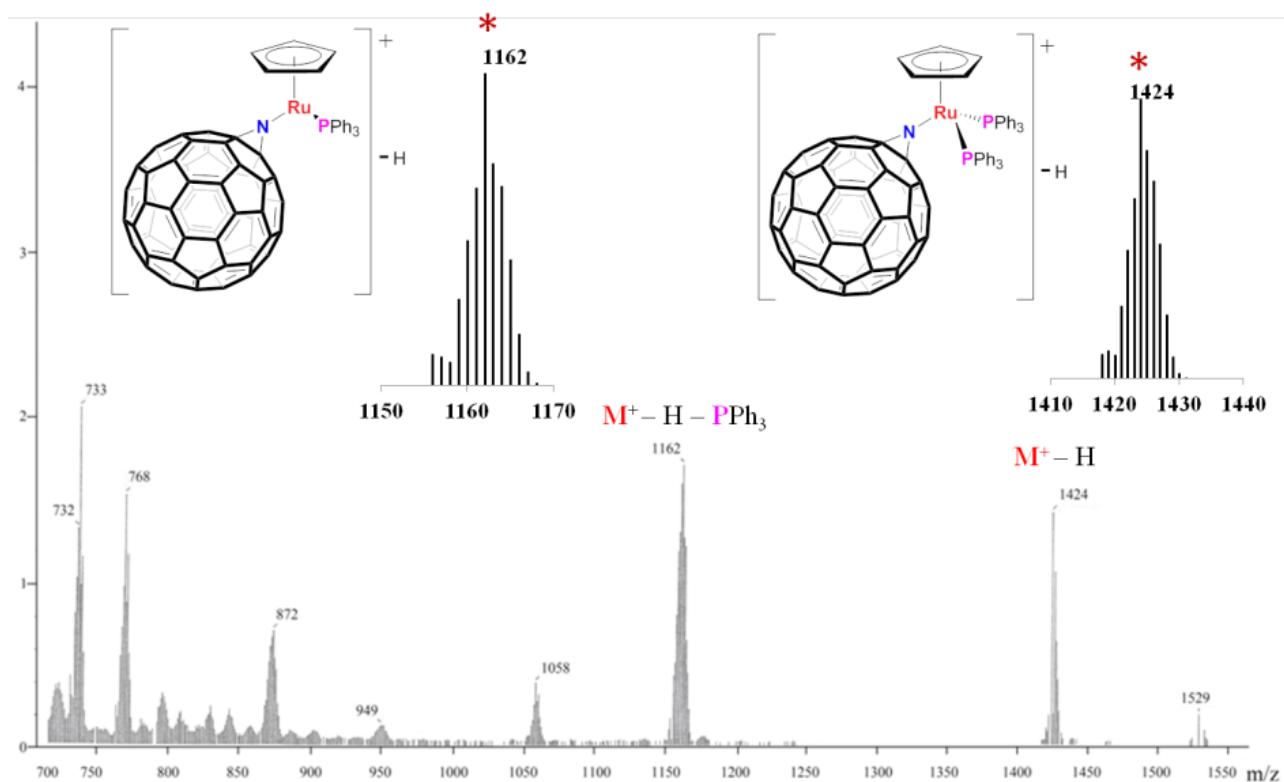


Figura 10. EM-FAB⁺ de 24/25 * Distribución isotópica calculada.

Figura 10. MS-FAB⁺ de 24/25 * Calculated isotopic distribution.

el complejo fuleren[C₆₀]aziridina de rutenio(II) (**25**), al que le corresponde el valor m/z = 1425. La Figura 10 muestra la concordancia entre las distribuciones isotópicas experimentales y las calculadas para los iones observados, lo que sustenta la asignación de las especies. Esta nueva estrategia, tiene un gran potencial como una ruta general para otros nuevos derivados de fulereno C₆₀ que contienen metales de transición.

6. Agradecimientos

Agradecemos a la Vicerrectoría de Investigación y Estudios de Posgrado de la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla (VIEP-BUAP) por el financiamiento otorgado a través del proyecto ARCS-NAT16-G. AHC agradece a CONACYT y a VIEP por las becas otorgadas.

7. Bibliografía

- [¹] Hirsch A. *The chemistry of the fullerenes*. Wiley-VCH, Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim. 1994.
- [²] Haymet ADJ. Footballene: a theoretical prediction for the stable, truncated icosahedral molecule C₆₀. *J. Am. Chem. Soc.* 1986; 108(22):319-321.
- [³] Hirsch A, Brettreich M. *Fullerenes chemistry and reactions*. Wiley-VCH, Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim. 2005.
- [⁴] Langa F, Nierengarten JF. *Fullerenes and applications*. RSC. 2007.
- [⁵] Hirsch A. Aspects of organic chemistry of fullerenes. *J. Phys. Chem. Solids* 1997; 58(11):1729-1740.
- [⁶] Kroto HW, Heath JR, O'Brien SC, Smalley RE. C₆₀: Buckminsterfullerene. *Nature* 1985; 318(6042):162-163.
- [⁷] Krätschmer W, Lamb LD, Fostiropoulos K, Huffman DR. Solid C₆₀: a new form of carbon. *Nature* 1990; 347(6291):354-358.
- [⁸] Schmalz TG, Seitz WA, Klein DJ, Hite GE. Elemental carbon cages? *J. Am. Chem. Soc.* 1988; 110(4): 1113-1127.
- [⁹] Prato M. [60]Fullerene chemistry for materials science applications. *J. Mater. Chem.* 1997; 7(7):1097-1109.
- [¹⁰] Giacalone F, Martín N. Fullerene polymers: synthesis and properties. *Chem. Rev.* 2006; 106 (12): 5136-5190.
- [¹¹] Da Ros T, Prato M. Medicinal chemistry with fullerenes and fullerene derivatives. *Chem. Commun.* 1999; 663-669.
- [¹²] Montellano López A, Mateo-Alonso, M, Prato M. Materials chemistry of fullerene C₆₀ derivatives. *J. Mater. Chem.* 2011; 21(5):1305-1318.
- [¹³] Bosi S, Da Ros T, Spalluto G, Prato M. Fullerene derivatives: an attractive tool for biological applications. *Eur. J. Med. Chem.* 2003; 38(11-12):913-923.
- [¹⁴] Tat FT, Zhou Z, MacMahon S, Song F, Rheingold AL, Echegoyen L, Schuster DI, Wilson SR. A new fullerene complexation ligand: N-pyridylfulleropyrrolidine. *J. Org. Chem.* 2004; 69(14):4602-4606.
- [¹⁵] Yan W, Seifermann SM, Pierratd P, Bräse S. Synthesis of highly functionalized C₆₀ fullerene derivatives and their applications in material and life sciences. *Org. Biomol. Chem.* 2015; 13(1):25-54.
- [¹⁶] Mironov AF. Synthesis, properties, and potential applications of porphyrin-fullerenes. *Macrocycles* 2011; 4(3):186-208.
- [¹⁷] Tagmatarchis N, Prato M. Organofullerene Materials. *Struct. Bond.* 2004; 109:1-39.
- [¹⁸] Haddon RC. Chemistry of the fullerenes: the manifestation of strain in a class of continuous aromatic molecules. *Science* 1993; 261(5128):1545-1550.
- [¹⁹] Bühl M, Hirsch A. Spherical aromaticity of fullerenes.

- Chem. Rev. 2001; 101(5):1153-1183.
- [20] Mateo-Alonso A, Bonifazi D, Prato M. Functionalization and applications of [60]fullerene. Carbon Nanotechnology. Elsevier, Amsterdam. 2006.
- [21] Yurovskaya MA, Trushkov IV. Cycloaddition to buckminsterfullerene C₆₀: advancements and future prospects. Russ. Chem. Bull., Int. Ed. 2002; 51(3):367-443.
- [22] Schick G, Hirsch A, Mauser H, Clarck T. Opening and closure of the fullerene cage in cis-1-bisimino adducts of C₆₀: the influence of the addition pattern and the addend. Chem. Eur. J. 1996; 2(8):935-943.
- [23] Kavitha K, Venuvanalingam P. Open versus closed 1,3-dipolar additions of C₆₀: a theoretical investigation on their mechanism and regioselectivity. J. Org. Chem. 2005; 70(14):5426-5435.
- [24] Meier MS. The addition of nitrile oxides to C₆₀. Tetrahedron. 1996; 52(14):5043-5052.
- [25] Huisgen R. 1,3-Dipolar cycloadditions. Past and future. Angew. Chem. Int. Ed. 1963; 2:565-632.
- [26] Kumar V, Kaushik MP. A novel one-pot synthesis of hydroximoyl chlorides and 2-isoxazolines using N-tert-butyl-N-chlorocyanamide. Tetrahedron Lett. 2006; 47(9):1457-1460.
- [27] Huisgen R, Mlieston G, Langhals E. First two-step 1,3-dipolar cycloadditions: nonstereospecificity. J. Am. Chem. Soc. 1986; 108(20):6401-6404.
- [28] Cases M, Duran M, Mestres J, Martín N, Sola M. Mechanism of the addition reaction of alkyl azides to [60]fullerene and the subsequent N₂ extrusion to form monoimino-[60]fullerenes. J. Org. Chem. 2001; 66(2):433-442.
- [29] Meier MS, Poplawaska M. Addition of nitrile oxides to C₆₀: formation of isoxazoline derivatives of fullerenes. J. Org. Chem. 1993; 58(17):4524-4525.
- [30] Drozd VN, Knyazev YN, Stoyanovich FM, Dolgushin FM, Yanovsky AI. Cycloaddition of C₆₀ fullerene to stable 2-RSO₂-benzonitrile oxides. Russ. Chem. Bull. 1997; 46(1):113-121.
- [31] Kozikowski AP. The isoxazoline route to the molecules of nature. Acc. Chem. Res. 1984; 17(12):410-416.
- [32] Torsell KBG. Nitrile oxides, nitrones, and nitronates in organic synthesis. VCH: New York. 1988.
- [33] Mukaiyama T, Hoshino T. The reactions of primary nitroparaffins with isocyanate. J. Am. Chem. Soc. 1960; 82(20):5339-5342.
- [34] Irngartinger H, Weber A. Twofold cycloaddition of [60]fullerene to a bifunctional nitrile oxide. Tetrahedron Lett. 1996; 37(24):4137-4140.
- [35] Da Ros T, Prato M, Novello F, Maggini M, De Amici M, De Micheli C. Cycloaddition of nitrile oxides to [60]fullerene. Chem. Commun. 1997; 59-60.
- [36] Martín N, Altable M, Filippone S, Martín-Domenech A, Martínez-Álvarez R, Suárez M, Plonska-Brzezinska ME, Lukyanova O, Echegoyen L. Highly efficient retro-cycloaddition reaction of isoxazolino[4,5:1,2][60]- and -[70]fullerenes. J. Org. Chem. 2007; 72(10):3840-3846.
- [37] Echegoyen L, Echegoyen LE. Electrochemistry of fullerenes and their derivatives. Acc. Chem. Res. 1998; 31(9):593-601.
- [38] Irngartinger H, Escher T. Redox properties of isoxazolo[C60]fullerenes with regard to substituents and molecular structure. Supramol. Chem. 2001; 13(1):207-232.
- [39] de la Cruz P, Espíndola E, García JJ, de la Hoz A, Langa F, Martín N, Sánchez L. Electroactive 3-(N-phenylpyrazolyl) isoxazoline[4',5':1,2][60]fullerene dyads. Tetrahedron Lett. 1999; 40(26):4889-4892.
- [40] Irngartinger H, Fettel PW, Escher T, Tinnefeld P, Nord S, Sauer M. Substituent effects on redox properties and photoinduced electron transfer in isoxazolo fullerenes. Eur. J. Org. Chem. 2000; 2000(3): 455-465.
- [41] Langa F, de la Cruz P, Espíndola E, González-Cortes A, de la Hoz A, López-Arza V. Synthesis and properties of isoxazolo[60]fullerene-donor dyads. J. Org. Chem. 2000; 65(25):8675-8684.
- [42] Ramírez-Monroy A, Swager TM. Metal chelates based on isoxazoline[60]fullerenes. Organometallics 2011; 30(9):2464-2467.

Antistatic films based on polymer nanocomposites

Novedosas películas antiestáticas a partir de nanocomuestos

J. Valdez-Garza¹, C. Ávila-Orta¹, V. Cruz-Delgado¹, P. González-Morones¹, G. Hurtado-López¹, M. Waldo-Mendoza², Z. Quiñones-Jurado², J. Pérez-Medina²

¹Centro de Investigación en Química Aplicada, Dpto. Materiales Avanzados.

Bvd. Enrique Reyna 140, Col. San José de los Cerritos CP. 25294 Saltillo, Coahuila

²Innovación y Desarrollo en Materiales Avanzados A. C., Grupo POLYnnova,

Carr. San Luis Potosí-Guadalajara 1510, Nivel 3, Local 12, Lomas del Tecnológico, San Luis Potosí, SLP, CP 78211, México.

* Corresponding Author: carlos.avila@cqua.edu.mx

Abstract

Accumulation of electric charge on a surface is known as static electricity, a common phenomenon in plastics due to its isolating nature. This phenomenon represents a problem in packaging films since the charge can be released in a violent manner or dust particles can be attached to the film decreasing its appearance. Different carbon nanoparticles can be used to solve this problem without affecting the film characteristics. In this sense, after a thorough revision of journal papers, research and analysis, we propose new materials based on carbon nanoparticles that can be used to solve this problem without affecting the film characteristics including damage due to electrostatic discharges.

Resumen

La electricidad estática es la acumulación de carga eléctrica y es un fenómeno que continuamente se presenta en los plásticos debido a su naturaleza aislante, por lo que en las películas de plástico para empaques en general, surge la necesidad de buscar opciones y brindar solución a esta problemática.

Debido a la necesidad de evitar las cargas eléctricas depositadas en la diversidad de empaques que existen, se analizaron las opciones más utilizadas. De esta manera, mediante una revisión bibliográfica, investigación y análisis, fue propuesto un nuevo nanomaterial para cumplir con los requisitos necesarios y para que el producto que se empaque no sufra ningún tipo de daño debido a las descargas eléctricas [1].

1. Introducción

Empresas a nivel mundial están solicitando materiales para empaque con requerimientos cada vez más específicos. Es decir, no basta con proteger al producto empacado, sino que también es necesario evitar problemas que surgen en el propio empaque, como es la acumulación de cargas electrostáticas que pueden tener efectos adversos sobre el producto empacado. En este sentido, la nanotecnología ha demostrado ser capaz de proveer materiales para empaque con propiedades antiestáticas y buen desempeño físico-mecánico. Los materiales a base de plásticos son los más utilizados hoy en día en la industria del empaque y

son empleados en la mayoría de los productos que se importan o exportan. En el caso de los equipos y piezas eléctricas, éstos requieren ser empacados para su transporte, etapa en la que pueden ser afectados debido a las constantes fricciones que sufren, generando cargas electrostáticas las cuales terminan dañando al producto [2].

La electrostática estudia el fenómeno de las cargas eléctricas estáticas. Ésta se llega a presentar en forma de atracción y repulsión entre dos cuerpos, donde la capacidad de electrificación de los cuerpos por rozamiento se denomina efecto triboeléctrico. En sí hay tres tipos de cargas electrostáticas: las cargas inducidas, cargas por fricción y cargas por inducción [3]. Estas cargas pueden disminuirse, incluso eliminarse por completo, aplicando la nanotecnología para el desarrollo de materiales con propiedades antiestáticas.

2. Desarrollo de nuevos nanomateriales

La nanotecnología ha dado grandes pasos en este tema y, gracias a las investigaciones realizadas, se han optimizado las propiedades de los materiales. Hoy en día las películas co-extruidas son las más utilizadas en la industria del empaque debido a su versatilidad en el diseño y a sus características de desempeño. Por ejemplo, una de las capas que compone la película podría constituirse de un nanocompósito polímero/nanopartículas, dándole propiedades importantes como: permeabilidad, impermeabilidad, degradabilidad y efecto antiestático, entre otras [4]. Cabe mencionar que la dispersión de las nanopartículas en el nanocompósito es de gran importancia, ya que de ella dependerá su buen desempeño. En la fabricación de película plana se presenta el problema del almacenamiento de carga estática por la fricción que se genera durante el proceso de obtención, y esto provoca que el polvo se adhiera a la superficie de la película originando un mal aspecto visual. Durante la fabricación se presenta otro problema asociado con la película y es que la carga estática almacenada puede afectar al personal en operación, el cual puede sufrir una descarga o choque eléctrico [5]. Para mitigar esta problemática, una alternativa común es la adición de aditivos antiestáticos anfífilos, los cuales tienen un extremo hidrófilo que atrae a las moléculas de

agua para formar una capa de baja resistencia sobre la superficie (efecto antiestático); el problema de estos aditivos radica en su tendencia a la migración, es decir, los aditivos son expulsados de la película reduciendo el efecto antiestático con el paso del tiempo, Figura 1.

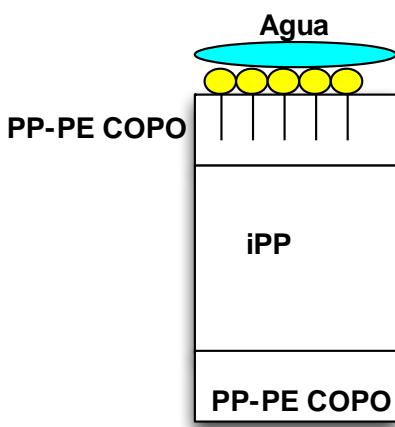


Figura 1. Migración de los aditivos (PP-PE-COPO) antiestáticos hacia la superficie. (iPP, polipropileno, PP-PE COPO, copolímero de polipropileno y polietileno).

Figure 1. Antistatic additives (PP-PE-COPO) diffusing to the surface. (iPP, polypropylene, PP-PE COPO, polypropylene polyethylene copolymer).

En el Departamento de Materiales Avanzados del Centro de Investigación en Química Aplicada (CIQA) en conjunto con A. Schulman/Grupo Polynnova se está investigando el desarrollo de concentrados de polímero/nanopartículas de carbono para conferir la propiedad antiestática a películas poliméricas de polipropileno bi-orientado (BOPP). Se ha propuesto emplear nanopartículas como aditivos no migratorios debido a las excelentes propiedades eléctricas que poseen. Entre las partículas de interés figuran los nanotubos de carbono, fibras de carbono y grafeno, entre otras. Éstas han sido reportadas como aportadoras de alta estabilidad química, excelentes propiedades eléctricas y térmicas, buena resistencia y rigidez mecánica, además de que no interfieren en el sellado e impresión de las películas. Los nanotubos de carbono son considerados como excelentes portadores de carga y pueden actuar como barrera física a los agentes que migran. Uno de los problemas que presentan es su tonalidad obscura, ya que el color de los nanotubos de carbono es negro y el aspecto final de las películas es color gris. Por ello se está trabajando para obtener películas de aspecto totalmente transparente.

Este nuevo tipo de película favorecerá en mayor parte a la industria electrónica ya que, al utilizarla como empaque de sus equipos, se evitan descargas eléctricas indeseadas que puedan dañar el producto, además de evitar el depósito de polvo; así las empresas podrán disponer de esta película para el empaque y buen mantenimiento de sus productos y que estos se mantengan en buen estado.

3. Agradecimientos

Los autores agradecen a A. Schulman de México S.A. de C.V. por el financiamiento de este estudio.

Este trabajo fue financiado por el Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) a través del Proyecto 250848 Laboratorio Nacional de Materiales Grafénicos y por A. Schulman de México S.A. de C.V. mediante el proyecto PEI 231810.

4. Bibliografía

- [1] Rubio-Anaya M, Guerrero-Beltrán JA, Polímeros utilizados para la elaboración de películas biodegradables. Temas Selectos de Ingeniería de Alimentos 2012; 6 - 2:173 – 181.
- [2] Balcells J, Daura F, Pallàs R, Protección contra descargas atmosféricas y otras sobretensiones. Interferencias Electromagnéticas en sistemas electrónicos. Marcombo, S.A. Inc 1991 p 428.
- [3] Vera E, Leiva E, Contribución experimental para la enseñanza de la electrostática 2006; Vol. 38(1):209-212.
- [4] Hipólito-Rivera E. Obtención de materiales compuestos conductores de matriz polimérica reciclada, un estudio comparativo. Facultad de Ingeniería Química de la Universidad Veracruzana. Región Xalapa, 2014.
- [5] Sierra-Alonso S, Cáceres P, Pérez M. Calzado y ropa de protección “antiestáticos”. Instituto Nacional de seguridad e higiene en el trabajo, Nota técnica 887, 2010.

Study and characterization of MWCNT / Nafion interface in the presence of different electrochemical probes

Estudio y caracterización de la interfase MWCNT/Nafión en presencia de diferentes sondas electroquímicas

A.A. Arrocha Arcos¹, M. Miranda Hernández^{*1}

Instituto de Energías Renovables.

Universidad Nacional Autónoma de México.

*Corresponding author: mmh@ier.unam.mx

Abstract

In this paper the optimization of the composition of film electrodes using MWCNT and Nafion is reported. It is shown that the amount of Nafion is important to achieve a stable film. The electrochemical characterization of these electrodes in different electrolytes such as $[Fe(CN)_6]^{3-}$, $Ru(NH_3)_6^{3+}$ and ascorbic acid (AA) was carried out and the electroactive area was up to four times the geometric area. An optimized film electrode allows the immobilization of enzymatic cofactor FAD and electrodeposition of silver nanometric particles; the stability against several cycles of anodic stripping indicates that particles are trapped into the electrode matrix. The results show that it is possible the design and optimization of MWCNT/Nafion film electrodes that ensure large reaction areas with potential applications in: electrocatalysis, electroanalysis and immobilization of enzymes (macromolecules).

Resumen

En este trabajo se presenta la optimización de la composición de electrodos de película preparados con MWCNT y Nafión, se demuestra que la cantidad de Nafión es importante para lograr una película estable. La caracterización electroquímica de estos electrodos en diferentes electrolitos acuosos, $[Fe(CN)_6]^{3-}$, $Ru(NH_3)_6^{3+}$ y Ácido Ascórbico (AA); permitió evaluar el área electroactiva y se obtiene un aumento de hasta 4 veces el área geométrica. El electrodo de película optimizado permite la inmovilización del cofactor enzimático FAD y el electrodepósito de partículas nanométricas de plata; la estabilidad frente a varios ciclos de redisección anódica indica que las partículas quedan atrapadas en la matriz del electrodo. Los resultados muestran que es posible el diseño y la optimización de electrodos de película de MWCNT/Nafión que aseguren grandes áreas de reacción con potenciales aplicaciones en electrocatalisis, electroanálisis e inmovilización de enzimas (macromoléculas).

1. Introducción

Hoy en día se han publicado gran cantidad de reportes relacionados con el uso de nanotubos de carbono multipared (MWCNT) en los temas de electroanálisis, electrocatalisis, inmovilización de enzimas y como material de electrodo para celdas de combustible [1-2]. Cuando se emplean materiales de carbono como electrodos de película (CFE); llama la atención que en su elaboración

se describen diferentes composiciones. Es decir, además del material de carbono, se utiliza un agente dispersante (binder) del cual se argumenta que facilita su aplicación y asegura buena adherencia en los colectores de corriente. Los dispersantes más comunes pueden ser solventes: dimetilsufoxido (DMSO), dimetilformamida (DMF), etanol y metanol. También se reportan polímeros tales como: Nafión, polianilinas, polipirroles y chitosan. Considerando un tipo de dispersante, se reportan diferentes relaciones de material de carbono/dispersante, aún para aplicaciones similares [3-7]. Esta variedad muestra el interés de la comunidad científica por mejorar el desempeño de estos electrodos. Sin embargo, es importante considerar que las diversas aplicaciones involucran procesos en la interfase electrodo/electrolito, por lo tanto, está claro que el comportamiento y respuesta de cada interfase depende de su composición.

De lo anterior se deriva la necesidad de contar con un electrodo de composición fija que pueda asegurar una catálisis estable, alta sensibilidad, con áreas activas que impacten positivamente en la capacidad catalítica, y que además permita la inmovilización de enzimas. Considerando que uno de los dispersantes más usados en la elaboración de CFEs con MWCNT es el Nafión, en este trabajo se reporta la caracterización de electrodos de película de nanotubos de carbono multipared MWCNT/Nafión. Se optimiza su composición, mediante el seguimiento de las respuestas voltámporéticas obtenidas con diferentes sistemas electrolíticos. También se realiza la inmovilización del cofactor enzimático FAD y el electrodepósito de partículas de plata. Con esto se pretenden explorar sus potenciales usos como soportes de catalizadores químicos y/o biológicos.

2. Estudio electroquímico de películas de Nafión

El Nafión (Perfluorinated ion-Exch RSN 5 % en peso en alcohol) es un ionómero desarrollado por Dupont [8], ampliamente utilizado como membrana en celdas de combustible, y que mezclado con solventes como alcoholes de cadena corta permite la dispersión de MWCNT y formar películas. Dada su naturaleza polimérica, se cree que ofrece una matriz en la cual el material de carbono se soporta, además de facilitar la adherencia al colector. Para describir el papel que desempeña como componente en CFE, se prepararon películas de Nafión de diferente

composición (Tabla 1), se aplica 1 μL sobre carbono vítreo (GC) de área geométrica de 0.07 cm^2

Tabla 1. Composición de las películas de Nafión.

Table 1. Composition of Nafion films.

Película de Nafión	Composición Nafión % (peso/vol.)
NF1	0.025
NF2	0.05
NF3	0.2

La respuesta de voltamperometría cíclica obtenida en 10 mM $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ / 1M KCl a 200 mV/s, correspondiente a las películas de Nafión, se muestra en la Figura 1 y se compara con la respuesta del electrodo de GC libre. Para GC y la película NF1, se describe la respuesta típica de reducción/ oxidación del ion ferricianuro (Reacción 1); aunque en NF1 estos procesos tienen menor corriente y los potenciales del máximo de corriente se muestran muy desplazados (irreversibilidad). Mientras que las películas NF2 y NF3 no muestran corriente apreciable. Las respuestas de la Figura 1 indican que la película se distribuye de manera diferente tal que bloquea la superficie del electrodo de GC y esto depende de su concentración. El hecho que las películas de Nafión bloqueen la superficie del electrodo colector indica que, en los electrodos de película de carbono (CFE,) las respuestas electroquímicas observadas corresponden exclusivamente al material de carbono utilizado

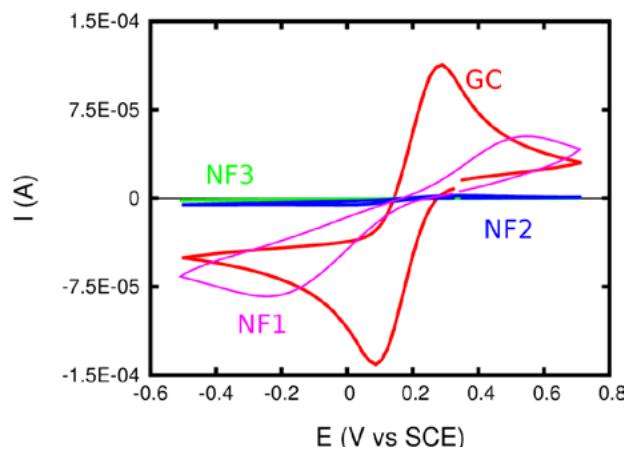
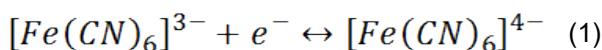


Figura 1. Respuesta de voltamperometría cíclica obtenida en 10 mM $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ / 1M KCl, 200 mV/s, correspondiente a las películas de Nafión.

Figure 1. Cyclic Voltammetry response obtained in 10 mM $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ / 1M KCl, 200 mV/s corresponding to Nafion films.

3. Estudio electroquímico de electrodos de película MWCNT/Nafión (MWCFE)

Los nanotubos de carbono multipared (MWCNT) usados en este estudio son de origen comercial con 95% de pureza, longitud entre 5-15 μm , diámetro interno 2-7 nm y diámetro externo 10 nm. Los MWCNT se trataron por reflujo en 100 ml de HNO_3 al 60% durante 24 horas, y fueron lavados y neutralizados

con agua Mili-Q. Se elaboraron electrodos de película con diferente cantidad de nanotubos y Nafión con concentraciones 0.05 y 0.2%. En la Tabla 2 se muestra su composición, además la nomenclatura con la cual se hará referencia en el texto.

Tabla 2. Composición de los electrodos de película MWCNT/Nafión (MWCFE)

Table 2. Composition of MWCNT/Nafion film electrodes (MWCFE).

Tipo de electrodo	MWCNT (mg)	Composición Nafión % (peso/vol.)
MWCFE1	1	0.05
MWCFE2	3	0.05
MWCFE3	1	0.2
MWCFE4	3	0.2

La comparación de la respuesta voltamperométrica obtenida en 10 mM $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ / 1M KCl a 200 mV/s entre los electrodos MWCFE y GC libre se muestra en la Figura 2. Se observa que las corrientes de pico tanto de reducción como de oxidación (I_{pc} , I_{pa} , respectivamente) para MWCFE1 son ligeramente mayores que las respuestas del GC. Así mismo, un aumento de la cantidad de nanotubos en MWCFE2, resulta en un aumento de las corrientes de pico que superan a GC, además de ligeras contribuciones capacitivas, originadas por la presencia de grupos oxigenados en los nanotubos, producto del tratamiento químico. Para MWCFE3 y MWCFE4 no se observan cambios apreciables con respecto al GC.

La relación de I_p vs. $v^{1/2}$ (v : velocidad de barrido) es una relación lineal definida por la ecuación de Randles-Sevcik [9], mediante la cual se evalúa el área electroactiva de cada electrodo considerando las respectivas respuestas a diferentes velocidades de barrido (no mostradas). En la Tabla 3 se observa un aumento, hasta cuatro veces más grande que el área geométrica del GC. Estos resultados son muy importantes, y hay que recordar que una de las ventajas que brindan los materiales nanoestructurados es precisamente aprovechar su gran área, siendo pocos los trabajos que reportan el aumento de área electroactiva más allá del doble no más del doble con respecto al área geométrica [1-3].

Tabla 3. Valores de área electroactiva (A) y E_p

Table 3. Electroactive area (A) and E_p values.

MWCFE	A (mm^2)/ $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$	ΔE_p (mV)/ $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$	A (mm^2)/ $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$	A (mm^2)/ AA
MWCFE1	21	100	-	-
MWCFE2	28	100	9.3	13.9
MWCFE3	19	192	-	-
MWCFE4	22	100	-	10.33
GC	7	100	7	9.8

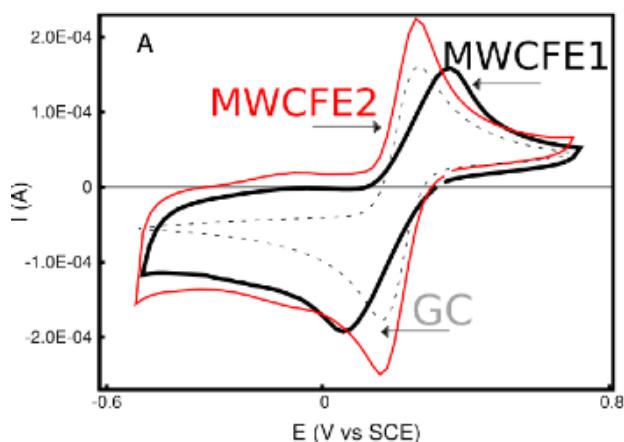


Figura 2. Comparación de la respuesta voltamperométrica obtenida en 10 mM $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ / 1M KCl a 200 mV/s, correspondiente a los electrodos indicados en la figura.

Figure 2. Comparison of voltammetric response obtained in 10 mM $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ /1M KCl at 200 mV/s, corresponding to the electrodes in the figure.

Por otra parte, en el contexto de la electroquímica se requiere evaluar la reversibilidad de la reacción redox involucrada (Reacción 1). Para una reacción reversible de transferencia de un electrón, se define $\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc} \approx 59$ mV, donde E_{pa} y E_{pc} son los potenciales de pico anódico y catódico, respectivamente. De los resultados de la Figura 2 se obtiene ΔE_p , que se reporta en la Tabla 3. Si bien los valores distan de lo requerido para la reversibilidad, se puede considerar que los MWCFE son buenos materiales de electrodo, siendo el electrodo MWCFE2 el que muestra mayor área y, por tanto, el seleccionado para continuar el estudio con otros sistemas electrolíticos.

4. Estudio de electroquímico del electrodo MWCFE2

La respuesta de voltamperometría correspondiente al MWCFE2 en el sistema 10 mM $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ / 1M KCl a diferentes velocidades de barrido se muestra en la Figura 3. De estas respuestas se evalúa el área electroactiva de la manera que se describió en la sección anterior, y se reportan en la Tabla 3. Se observa que MWCFE2 sigue presentando el mayor valor de área electroactiva.

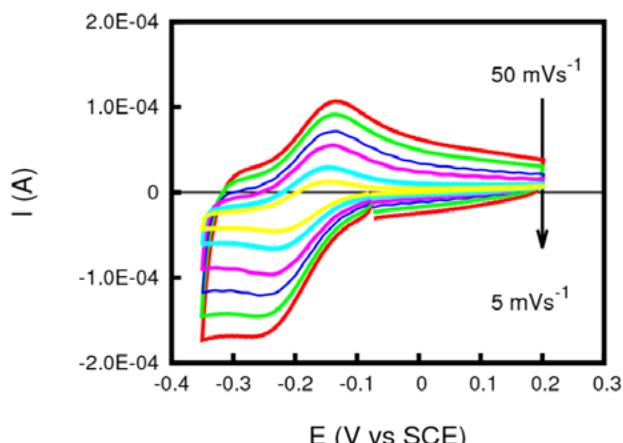


Figura 3. Voltamperometría cíclica correspondiente al MWCFE2 en el sistema 10 mM $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ / 1M KCl a diferentes velocidades de barrido indicadas en la figura.

Figure 3. Cyclic Voltammetry corresponding to MWCFE2 in 10 mM $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ / 1M KCl at different scan rates indicated in the figure.

Uno de los usos de los MWCNT es en sensores para aprovechar su gran área activa, para evaluar el electrodo MWCFE2 en tales aplicaciones, se eligió el sistema 10 mM AA /1M de KCl/ 100 mM $\text{KHPO}_4/\text{KH}_2\text{PO}_4$ a pH =7. Se evaluó el área electroactiva a diferentes velocidades de barrido, siguiendo la metodología descrita en [9]. La Tabla 3 reporta los valores, MWCFE2 muestra el valor mayor en comparación con otros electrodos. Es importante observar que el electrodo optimizado (MWCFE2) siempre presenta los valores mayores de área en diferentes electrolitos.

El electrodo MWCFE2 se evaluó como sensor, al realizar adiciones al estándar. La Figura 4 muestra la respuesta de barrido lineal correspondiente al agregar adiciones de AA al sistema 1M de KCl/ 100 mM $\text{KHPO}_4/\text{KH}_2\text{PO}_4$ a pH=7, hasta una concentración total de 10 mM AA. Se obtuvo una sensibilidad de 1.82×10^{-8} Acm²/M. Es importante mencionar que para tener un punto de comparación se consideró el trabajo de Kumar y Beckett [10], es decir, se elaboró un electrodo MWCNT/Nafión reportado y al ser evaluado se obtuvo una sensibilidad de 0.938×10^{-8} Acm²/M, por lo tanto MWCFE2 es dos veces más sensible.

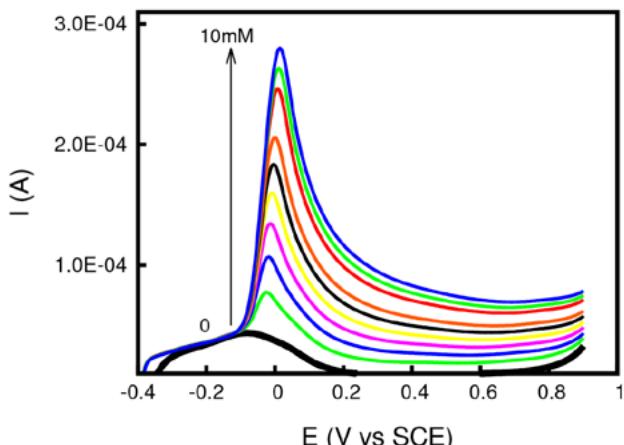


Figura 4. Respuesta de barrido lineal de potencial para diferentes adiciones de AA al sistema 100 mM $\text{KHPO}_4/\text{KH}_2\text{PO}_4$, 1M KCl a pH =7, hasta una concentración total de 10 mM.

Figure 4. Response of linear sweep potential corresponding to different additions of AA into 100 mM $\text{KHPO}_4/\text{KH}_2\text{PO}_4$, 1M KCl solution at pH =7, until 10mM.

Actualmente, se ha reportado el uso de MWCNT como matrices para soportar catalizadores metálicos dispersos y de esta manera aumentar el área de reacción [11-12]. Con la finalidad de evaluar la aplicación de MWCFE2 para estos fines, se estudió el electrodeposito de plata a partir del sistema 1mM AgNO_3 /1M KNO_3 . Mediante voltamperometría cíclica se determinó el intervalo de potencial donde se lleva a cabo el electrodeposito. Posteriormente se seleccionó un valor de -0.3 V vs. SSE y se aplicó durante 30 s para obtener partículas de plata. En la Figura 5A se comparan las imágenes de SEM correspondientes al electrodo MWCFE2 sin y con depósito de plata. Se observan claramente partículas de tamaño nanométrico totalmente dispersadas. Para evaluar la estabilidad de las partículas depositadas, se llevó a cabo una redisolución anódica en una

disolución con concentración 100 mM fosfatos/1 M KCl MWCFE2 a pH 7 mediante un barrido de potencial en dirección positiva respecto al OCP (-0.5 V). Se muestra que durante 30 ciclos en la solución libre de plata el depósito no se disuelve. Esto indica que la plata se ha quedado atrapada en la matriz de nanotubos (Figura 5B).

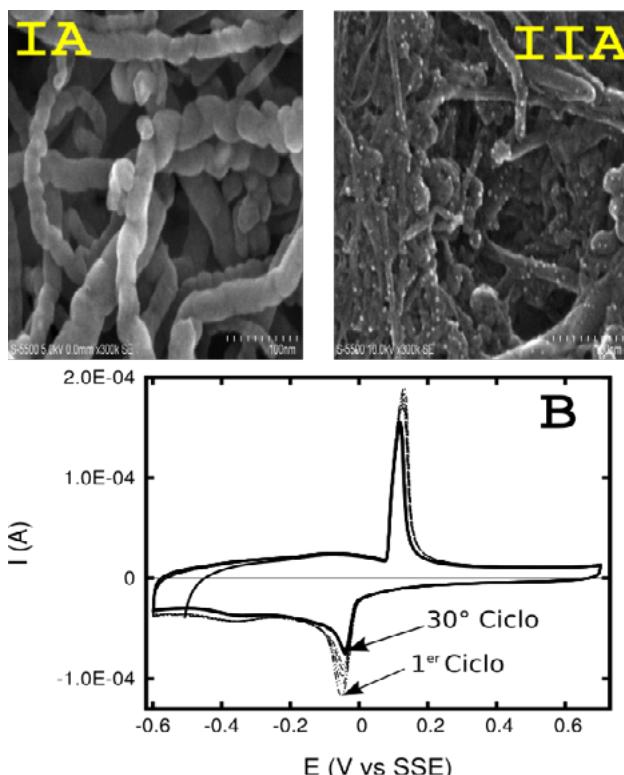


Figura 5. Imágenes de SEM correspondientes al electrodo MWCFE2 sin (IA) y con depósito de plata (IIA), (B) barrido de potencial de redisección anódica iniciado en -0.5 V en dirección positiva, en una disolución con concentración 100 mM fosfatos/1 M KCl a pH =7.

Figure 5. SEM images corresponding to MWCFE2 electrode without (IA) and with silver (IIA), (B) sweep potential of anodic stripping, started in -0.5 V to positive direction in 100 mM phosphate/1 M KCl solution at pH =7.

La inmovilización de enzimas con propiedades redox se ha vuelto relevante para diversas aplicaciones sean analíticas, bioceldas ó sistemas híbridos de biocatálisis, entre otros [1-2]. Específicamente la inmovilización del cofactor enzimático FAD (Flavina Adenina Mononucleótido) ha sido reportada frecuentemente debido a su respuesta electroquímica reversible y se ha convertido en un sistema “modelo” para evaluar interfases de materiales de carbono [5]. En este trabajo, se realizó una incubación de 4 horas de 140 μ M (FAD), 14 μ M carbodiímidas (EDC) en una disolución con concentración 100 mM fosfatos /1M KCl pH=7. Posteriormente, se dejó desorber por un día y se aplicó agitación durante 2 horas a 1000 rpm. Finalmente, se realizó una lavado para remover el excedente (en buffer) durante 12 horas. La Figura 6 muestra la respuesta obtenida en el intervalo de -0.6 a 0.55 V vs. SCE con una velocidad de barrido de 5mV/s en una disolución con concentración 100 mM de fosfatos/1 M KCl, pH 7. La respuesta obtenida en -0.48 V (aprox.) corresponde a la reducción/oxidación del cofactor FAD. La forma bien definida indica que se encuentra formando un enlace

covalente promovido por la molécula de EDC debido al enlace amida entre los carboxilos del MWCFE2 con la amina primaria de la molécula de FAD. Es importante señalar la presencia de otros procesos de oxidación y reducción en el intervalo -0.3 a 0.05 V vs. SCE asociados a los grupos oxigenados del material de carbono. Estos procesos no interfieren en el comportamiento del cofactor.

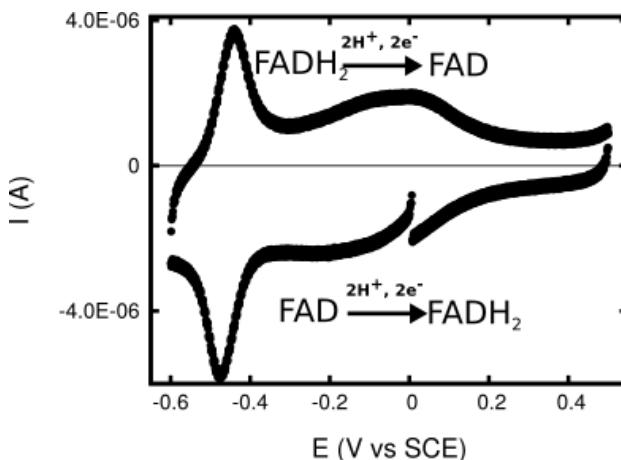


Figura 6. Voltamperometría cíclica correspondiente a la inmovilización del cofactor enzimático FAD en una disolución con concentración 100 mM fosfatos/1 M KCl a pH 7 y 5 mV/s. de velocidad de barrido

Figure 6. Cyclic voltammetry corresponding to the immobilization of the enzymatic cofactor FAD in 100 mM phosphate/1 M KCl solution, at pH = 7, 5 mV/s.

5. Conclusiones

Se demostró que el Nafión bloquea la superficie del electrodo colector, este hecho es importante porque asegura que las respuestas de corriente observadas correspondan exclusivamente al material de carbono utilizado en la preparación de los CFE. Los resultados muestran que es posible el diseño y la optimización de electrodos de película de MWCNT con potenciales aplicaciones como soporte de catalizadores químicos y/o biológicos que aseguren grandes áreas de reacción.

6. Agradecimientos

Este trabajo se realizó con el financiamiento del proyecto PAPIIT-DGAPA-UNAM (IN201815). Los autores agradecen al Ing. Rogelio Morán Elvira por el apoyo técnico en la obtención de las imágenes de SEM. Andrés A. Arrocha Arcos agradece la beca otorgada por el CONACYT para estudios de Doctorado.

7. Bibliografía

- [1] Shi J, Claussen JC, McLamore ES, ul Haque A, Jaroch D, Diggs AR. A comparative study of enzyme immobilization strategies for multi-walled carbon nanotube glucose biosensors. *Nanotechnology* 2011; 22(35):355502.
- [2] Carrara S, Baj-Rossi C, Boero C, De Micheli. G. Do Carbon Nanotubes contribute to Electrochemical Biosensing. *Electrochimica Acta* 2014; 128:102–112.
- [3] Salinas-Torres D, Huerta F, Montilla F, Morallón E. Study on electroactive and electrocatalytic surfaces of single walled carbon nanotube-modified electrodes.

Electrochimica Acta 2011; 56(5):2464–2470.

- [⁴] Guo RX, Xu Q, Wang DY, Hu XY. Trace determination of clenbuterol with an MWCNT-Nafion nanocomposite modified electrode. *Microchimica Acta* 2008; 161(1-2):265–72.
- [⁵] Zhao HZ, Sun JJ, Song J, Yang QZ. Direct electron transfer and conformational change of glucose oxidase on carbon nanotube-based electrodes. *Carbon* 2010; 48(5):1508–14.
- [⁶] Zolgharnein J, Shariatmanesh T, Babaei A. Multivariate optimization of a new 4-chlorophenol sensor fabricated by modification of glassy carbon electrode using Ni(OH)₂ nanoparticles-carbon nanotubes (NNH-MWCNTs). *Sensors Actuators B Chem* 2013; 186:536-544.
- [⁷] Goldman D, Lelouche JP. An easy method for the production of functional polypyrrole/MWCNT and polycarbazole/MWCNT composites using nucleophilic multi-walled carbon nanotubes. *Carbon* 2010; 48:4170–7.
- [⁸] Mauritz K, Moore RB. State of understanding of nafion. *Chemical Reviews* 2004; 104(10):4535–85.
- [⁹] Bard AJ, Faulkner LR. Potential Sweep Methods In: *Electrochemical Methods, Fundamentals and Applications*. Second. Harris D, editor. John Wiley & Sons, Inc.; 2001 p.248-278
- [¹⁰] Kumar S, Vicente-Beckett V. Glassy carbon electrodes modified with multiwalled carbon nanotubes for the determination of ascorbic acid by square-wave voltammetry. *Beilstein J Nanotechnology* 2012; 3(1):388–96.
- [¹¹] Tsai YC, Hsu PC, Lin YW, Wu TM. Electrochemical deposition of silver nanoparticles in multiwalled carbon nanotube-alumina-coated silica for surface-enhanced Raman scattering-active substrates. *Electrochemical communications* 2009; 11(3):542–5.
- [¹²] Dong RX, Shih P-T, Shen SY, Lin JJ. Polymer-assisted dispersion of carbon nanotubes and silver nanoparticles and their applications. *RSC Advances* 2013; 3(44):22436.

Bioreactors packed with activated carbon fibers as redox mediators in the anaerobic biotransformation of 4-Nitrophenol to 4-Aminophenol

Bioreactores empacados con fibras de carbón activado como mediadores redox en la biotransformación anaerobia de 4-Nitrofenol hacia 4-Aminofenol

H. J. Amezquita-García^{1*}, J. R. Rangel-Mendez², F. J. Cervantes², E. Razo-Flores²

¹ Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de Nuevo León. Av. Pedro de Alba s/n, Cd. Universitaria, San Nicolás de los Garza, Nuevo León, México.

² División de Ciencias Ambientales, Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica. Camino a la Presa San José 2055, Col. Lomas 4a. Sección, C.P. 78216, San Luis Potosí, S.L.P., México.

* Corresponding author: hector.amezquitagr@uanl.edu.mx

Abstract

The role of functional groups on the surface of activated carbons is of great interest in biological redox processes because they could improve the rate of biotransformation of toxic compounds and reduce costs of water treatment. In this study, we used activated carbon fibers (ACFs) as biological supports and redox mediators for the continuous biotransformation of 4-nitrophenol (4-NP) to 4-aminophenol (4-AP). Different ACFs were prepared from the original material (AW), including HNO₃-treated ACF (AW-OX), and redox-active anthraquinone-2,6-disulfonate anchored on ACF surface (AW-AQDS). These ACFs were characterized by potentiometric titrations (point of zero charge and Boehm), FT-IR, and N₂-adsorption (BET method). The ACF-packed bed bioreactors (AW, AW-OX and AW-AQDS) with anoxic granular biomass were evaluated for their ability to reduce 4-NF to 4-AP under continuous conditions, and compared to a control bioreactor with only anoxic granular biomass. Our results show that ACFs with a higher concentration of carbonyl groups AW-OX > AW-AQDS > AW (1.3 > 1.0 > 0.8 meq/g) improved the biotransformation of 4-NF by 2.11 > 1.97 > 1.47 – fold, respectively, as compared to the control bioreactor.

Resumen

La función de los grupos funcionales superficiales sobre los carbones activados es de gran interés en procesos biológicos con actividad redox porque tales grupos pueden incrementar la eficiencia de biotransformación de compuestos tóxicos y con esto reducir los costos del tratamiento de aguas. En este estudio se usaron fibras de carbón activado (FCAs) como soportes biológicos y mediadores redox para la biotransformación continua de 4-nitrofenol (4-NF) hacia 4-aminofenol (4-AP) en condiciones anaerobias. Diversas FCAs se prepararon a partir del material original (AW) incluyendo FCAs tratadas con ácido nítrico (AW-OX) y modificadas con antraquinina-2,6-disulfonato (AW-AQDS). Estas FCAs fueron caracterizadas por titulaciones potenciométricas (punto de carga cero ó PCC, Boehm), FT-IR, y adsorción de N₂ a bajas temperaturas (método BET).

Los reactores empacados con FCAs (AW, AW-OX y AW-AQDS) y con biomasa granular anaerobia fueron evaluados por su capacidad para reducir continuamente el 4-NF a 4-AP. Estos resultados se compararon con el reactor control que carecía de FCAs en su interior y sólo contenía biomasa anaerobia granular. Los resultados muestran que las FCAs con una alta concentración de grupos carbonilo AW-OX > AW-AQDS > AW (1.3 > 1.0 > 0.8 meq/g) mejoraron la biotransformación de 4-NF por 2.11 > 1.97 > 1.47 – veces, respectivamente, comparando con el reactor control.

1. Introducción

En biotecnología, la función de los carbones activados es primordialmente la de adsorber compuestos tóxicos y actuar como soportes para el crecimiento de microorganismos capaces de oxidar materia orgánica soluble y generar con ello energía para biotransformar algún contaminante recalcitrante por co-metabolismo y generar compuestos menos tóxicos y/o fácilmente biodegradables. Sin embargo, estudios recientes han tomado ventaja de la presencia y/o introducción de grupos funcionales con propiedades redox en la superficie de los carbones activados. Se ha reportado que los grupos quinónicos en carbones activados han mejorado la biotransformación anaerobia de colorantes azo [1-3] o compuestos nitroaromáticos [4]. De los estudios antes mencionados solo algunos han sido realizados en flujo continuo para la biotransformación de colorantes azo [1], pero ninguno (a conocimiento de los autores) para los compuestos nitroaromáticos.

2. Función de las propiedades fisicoquímicas de las FCAs en la biotransformación de 4-NF

El objetivo del presente estudio fue demostrar que las fibras de carbón activado (FCAs) elaboradas a partir de poliacrilonitrilo sirven como soportes biológicos y mediadores redox en la biotransformación en flujo continuo de un compuesto nitroaromático modelo, 4-nitrophenol(4NF). La cantidad de grupos funcionales con propiedades redox (i.e. grupos carbonilos, quinonas) sobre las FCAs fue incrementada por una modificación ácida con HNO₃ (FCA-OX) ó por anclaje de antraquinona,2,6-disulfonato (FCA-AQDS), de

acuerdo a lo descrito en anteriores publicaciones [5, 6]. Se realizó la caracterización de los materiales de acuerdo a las técnicas de adsorción/desorción de nitrógeno (método BET) para determinar el área superficial, titulaciones potenciométricas ácido-base para determinar la concentración de grupos funcionales (método Boehm [7]) y el punto de carga cero (PCC [8]). Los resultados de las titulaciones potenciométricas pueden ser vistos en la Figura 1. Los resultados de la adsorción de N₂ mostraron una distribución de poros en el rango de los microporos para todas las FCAs estudiadas, con áreas superficiales de 1098, 1052, and 704 m²/g para las FCAs de fábrica (AW), oxidadas (AW-OX), y con grupos antraquinona-2,6-disulfonato anclados en la superficie de las FCA (AW-AQDS), respectivamente.

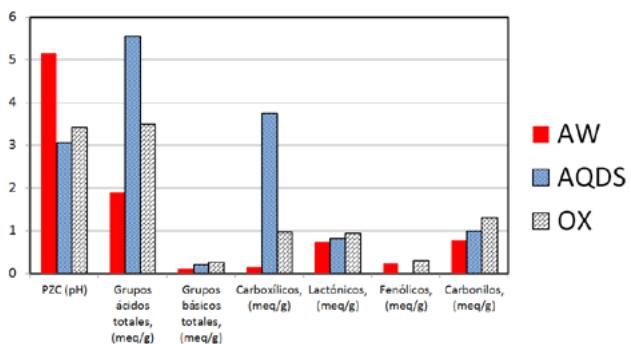


Figura 1. Propiedades químicas de los materiales AW, AQDS y OX usados en este estudio [5, 6]

Figure 1. Chemical properties of AW, AQDS and OX materials used in this study [5, 6]

Se estudiaron diversos bioreactores de 400 mL [9]: 1) reactor control con lodos anaerobios y adaptado al consumo de etanol como fuente de carbono (tiempo de retención hidráulico = 8h), 2) reactor con lodos anaerobios adaptado al consumo de etanol y empacado con FCAs de fábrica, 3) reactor con lodos anaerobios adaptado al consumo de etanol y empacado con FCA-OX, y 4) reactor con lodos anaerobios adaptado al consumo de etanol y empacado con FCA-AQDS.

La biotransformación de 75 ppm de 4NF se evaluó usando etanol a diferentes concentraciones y en 4 etapas, tal como se muestra en la Figura 2: 1) alta concentración de etanol (697 mg/L) para promover la biotransformación de 4NF, 2) restricción parcial a la fuente de carbono (etanol = 41 mg/L) para observar diferencias entre el reactor control y los reactores empacados con FCAs, 3) privación total de la fuente de carbono (etanol = 0 mg/L) para eliminar las fuentes de carbono endógenas y saturar las FCAs con 4NF, y 4) bajo suministro de etanol (20.5 mg/L) para promover la biotransformación del 4NF y observar mayores diferencias entre los bioreactores empacados con FCAs, especialmente diferencias en la biotransformación de 4NF relacionadas a la química superficial de las FCAs.

Los resultados fueron contundentes al mostrar que en la etapa 1 los 4 bioreactores (reactor control, empacado con FCAs de fábrica, empacado con FCA-OX y empacado con FCA-

AQDS) biotransformaron en un 100% el 4NF hacia 4-aminofenol (4AF), debido principalmente al exceso de etanol alimentado. En la etapa 2, los bioreactores empacados con FCAs mostraron una biotransformación de 4NF (>93%) superior al reactor control (81%). La eficiencia de biotransformación entre reactores empacados fue muy similar en la etapa 2 y no reflejaba una ventaja de las FCAs modificadas químicamente, probablemente por un efecto de bloqueo de la biopelícula en la superficie de las FCAs. En la etapa 3, los substratos endógenos se consumieron gradualmente y la biotransformación de 4NF decayó a valores menores a 5%, lo que propició la saturación de las FCAs con 4NF. En la última etapa se reanudó la alimentación de etanol y la biotransformación de 4NF, lo que propició una diferencia significativa entre todos los bioreactores. Los reactores empacados con FCAs de fábrica, FCA-AQDS y FCA-OX mostraron una mayor eficiencia de biotransformación de 4NF por factores de 1.47, 1.97 y 2.11, respectivamente, comparados con el reactor control. Este incremento en la eficiencia de biotransformación fue correlacionado con el contenido de grupos electroactivos como los sitios carbonilo FCA-OX>FCA-AQDS>FCA (1.3>1.0>0.78 miliequivalentes/g, respectivamente).

Estos resultados nos ayudan a entender la importancia de la química superficial de los carbones activados en procesos biológicos redox.

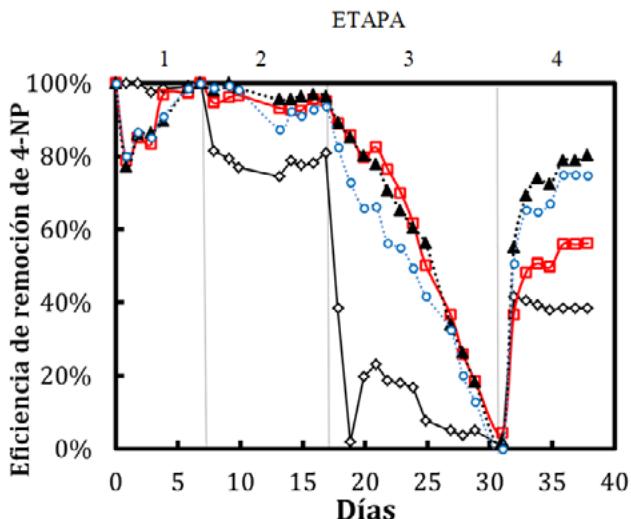


Figura 2. Eficiencia de remoción de 4-NP ($(NP_{alimentado} - NP_{salida})/NP_{alimentado} \times 100$). Leyendas: Control (diamantes), AW (cuadros), AQDS (círculos) y OX (triángulos). [9]

Figure 2. Removal efficiency of 4-NP ($(NP_{feed} - NP_{effluent})/NP_{feed} \times 100$). Legend: Control (diamonds), AW (squares), AQDS (circles) and OX (triangles). [9]

3. Agradecimientos

Los autores agradecen el soporte del Consejo de Ciencia y Tecnología (CONACYT) de México (apoyos INFR-2014.01.224220 y SEP-CONACYT 155656). Los autores también agradecen la ayuda de los técnicos del Laboratorio Nacional de Biotecnología Agrícola, Médica y Ambiental (LANBAMA, IPICYT), así como a Dulce Partida, Guillermo Vidriales, Juan Pablo Rodas y María del Carmen Rocha.

4. Bibliografía

- [1] Van der Zee FP, Bisschops IAE, Lettinga G, Field JA. Activated carbon as an electron acceptor and redox mediator during the anaerobic biotransformation of azo dyes. *Environ Sci Technol.* 2003; 37(2):402-8.
- [2] Li LH, Zhou JT, Wang J, Yang FL, Jin CY, Zhang GQ. Anaerobic biotransformation of azo dye using polypyrrole/anthraquinonedisulphonate modified active carbon felt as a novel immobilized redox mediator. *Sep Purif Technol.* 2009; 66(2):375-82.
- [3] Pereira RA, Pereira MFR, Alves MM, Pereira L. Carbon based materials as novel redox mediators for dye wastewater biodegradation. *Appl Catal B - Environ.* 2014; 144:713-20.
- [4] Li LH, Wang J, Zhou J, Yang FL, Jin CY, Qu YY, et al. Enhancement of nitroaromatic compounds anaerobic biotransformation using a novel immobilized redox mediator prepared by electropolymerization. *Biores Technol.* 2008; 99(15):6908-16.
- [5] Amezquita-Garcia HJ, Razo-Flores E, Cervantes FJ, Rangel-Mendez JR. Activated carbon fibers as redox mediators for the increased reduction of nitroaromatics. *Carbon.* 2013; 55:276-84.
- [6] Amezquita-Garcia HJ, Razo-Flores E, Cervantes FJ, Rangel-Mendez JR. Anchorage of anthraquinone molecules onto activated carbon fibers to enhance the reduction of 4-nitrophenol. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology.* 2015; 90(9):1685-91.
- [7] Boehm HP. Some aspects of the surface-chemistry of carbon-blacks and other carbons. *Carbon.* 1994; 32(5):759-69.
- [8] Rangel-Mendez JR, Streat M. Adsorption of cadmium by activated carbon cloth: influence of surface oxidation and solution pH. *Water Research.* 2002; 36(5):1244-52.
- [9] Amezquita-Garcia HJ, Rangel-Mendez JR, Cervantes FJ, Razo-Flores E. Activated carbon fibers with redox-active functionalities improves the continuous anaerobic biotransformation of 4-nitrophenol. *Chem Eng J.* 2016; 286:208-15.

One pot synthesis of carbon microspheres decorated with metal nanoparticles

“One pot” síntesis de microesferas de carbono decoradas con nanopartículas metálicas

S. Acevedo^{1*}, J. Arévalo¹, E. Plaza², Ramos. M², R. Atencio², Rodríguez. A¹, R. Le Parc³

¹ Instituto Zuliano de Investigaciones Tecnológicas (INZIT). La Cañada de Urdaneta, Venezuela.

² Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas (IVIC), Altos de Pipe, Venezuela

³ Universidad de Montpellier 2, Laboratoire Charles Coulomb, Montpellier, Francia.

*sacevedo.inzit@gmail.com

Abstract

The preparation of metal nanoparticles (nickel, cobalt, iron and silver) decorated on the shell of carbon microspheres (CMS) is reported. Through a simple one-pot hydrothermal method using a starch solution, gave MSC (diameter 1–5µm), which consist of a hydrophobic core with a hydrophilic shell due to the presence of oxygen containing functional groups. The samples were characterized with SEM, X-ray, Raman, TGA and FT-IR. The metal nanoparticles (size 20–80 nm) are decorated on the circumference of the MCS in line with its core–shell structure, the analysis with FTIR determined oxygen groups on the surface, the Raman studies showed disarrayed structures and aromatic elements, and the X-ray diffraction indicated a low degree of “graphitization” in the structures.

Resumen

Se sintetizaron microesferas de carbono empleando almidón como fuente de carbono decoradas con nanopartículas metálicas de níquel, cobalto, hierro y plata respectivamente, mediante una reacción de “one pot” vía carbonización hidrotérmica. Se obtuvieron microesferas de carbono con tamaño de diámetro de partículas entre 1-5 µm, los materiales obtenidos se caracterizaron por SEM, XRD,TGA y FT-IR, el análisis por FT-IR determinó grupos oxigenados en la superficie de las microesferas de carbono, las cuales están compuesta por una cascara hidrofílica y núcleo hidrófobo, el estudio por espectroscopía Raman determinó desorden en la estructuras y elementos aromáticos, el estudio por difracción de rayos X indicó un bajo grado de grafitización en estas estructuras.

1. Introducción

La síntesis de materiales estructurados de carbono ha despertado el interés de la comunidad científica por la diversidad de aplicaciones que pueden realizarse con estos materiales entre algunas de las aplicaciones se encuentran catálisis, baterías de ión-Li, purificación de aguas otros.[1], [2]. Las microesferas de carbono, son estructuras de carbono de forma esférica[3], se han logrado sintetizar por diferentes técnicas entre las que se encuentran; deposición química en fase de vapor (DQV)[4], arco de chispa, ablación con laser y carbonización hidrotérmica[5]; esta última en especial presenta ventajas con

respecto a las otras debido a que emplea el agua en el proceso, siendo este un solvente amigable con el ambiente. Las esferas de carbono se generan en un sistema cuyas características de síntesis las compone un ambiente hidrotérmico, en temperaturas menores a 220 °C y presión autógena[6], ocurriendo procesos de polimerización y deshidratación, lo cual permite la obtención de esferas funcionalizadas con oxígeno[7]. Las esferas de carbono con metales de transición se han utilizado en diferentes usos entre los más destacados se encuentran como ánodo de baterías de ion-litio mejorando la capacidad de carga y descarga,[8],[9], así como también se emplean como catalizadores y como adsorbentes[10]. La síntesis one-pot permite realizar la reacción de manera simplificada y generalizada, en lugar de la fabricación mediante un proceso de varios pasos como el decorado por impregnación incipiente en donde primero es la formación de la esfera de carbono y después impregnación con las sales metálicas [11]

Por todo lo antes expuesto, la importancia de este trabajo reside en la preparación de materiales nanoestructurados de carbono empleando biomasa y decorado con nanopartículas de níquel, hierro, plata y cobalto, Presentamos una ruta de una sola etapa con notable sencillez y universalidad para la síntesis de nanopartículas metálicas, estudiando el método de síntesis y el mecanismo de formación de los materiales decorados con nanopartículas metálicas.

2. Materiales y métodos experimentales

2.1 Síntesis de microesferas de carbono por medio de la técnica Carbonización Hidrotérmica (CHT)

Para la síntesis hidrotérmica se empleo 1 gramo de almidón (Aldrich) en 10 mL de agua y 0,01 mol/L de la sal metálica, el ensayo se realizo empleando sales como nitrato de cobalto (Merck), nitrato de níquel (Merck), nitrato de plata (Aldrich) y cloruro de hierro (Riedel-de Haën), la solución fue transferida a un autoclave de teflón, se coloco en un horno a 200 °C por 6 h, luego del tratamiento térmico las muestras se filtraron y se lavaron con agua y etanol, los materiales carbonáceo obtenidos se colocaron en una estufa por 5 horas a 105 °C. Para el caso del decorado con nanopartículas de plata, se mezclo nitrato de plata (Aldrich) 0,01 mol/L con 0,5 mL de

hidróxido de amonio (Riedel-de Haën), la solución fue transferida a un autoclave de teflón y se realizó el proceso de carbonización hidrotérmica mencionado anteriormente.

2.2 Caracterización de las microesferas de carbono decorada con nanopartículas de plata

Para la caracterización de los materiales obtenidos se empleo las técnicas: Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), para ello se utilizo un microscopio electrónico de barrido marca FEI Quanta 200, en modo alto vacío y con detector de EDS para el análisis elemental de las muestras, la caracterización estructural y química de los materiales se realizo por medio de las técnicas; difracción de rayos X (XRD), en un Difractómetro de polvo marca Brucker D8 en el rango de análisis desde 2° hasta 70° de 2θ y por Espectroscopia de Infrarrojo con transformada de Fourier (FT-IR), empleando un espectrofotómetro de infrarrojo marca Perkin Elmer Spectrum GX, preparando pastilla de KBr, las medidas fueron realizadas por transmisión, resolución 4 cm⁻¹ y 10 barridos y en un rango de número de onda de 4000-400 cm⁻¹, Espectrómetro Raman marca Jobin Yvom modelo TG4000 con laser de 532 nm, se realizo análisis termogravimétricos se realizaron en un equipo marca Mettler Toledo, en un rango de temperatura de 50-1000 °C con una velocidad de calentamiento de 10 °C por minuto, en aire. Además se realizo el análisis elemental de almidón comercial y de la microesfera de carbono sintetizada con almidón comercial, para conocer las proporciones de carbono, oxígeno e hidrógeno, para ello se empleo un equipo analizador elemental CHN marca Leco y el oxígeno se determina por diferencia.

3. Resultados

3.1 Síntesis y caracterización de microesferas de carbono decoradas con nanopartículas metálicas.

En la figura 1 se muestran micrografías de microesferas de carbono (CMS) obtenida por carbonización hidrotérmica de almidón sin metal, con tamaño de diámetro de partícula entre 1-5 μm.

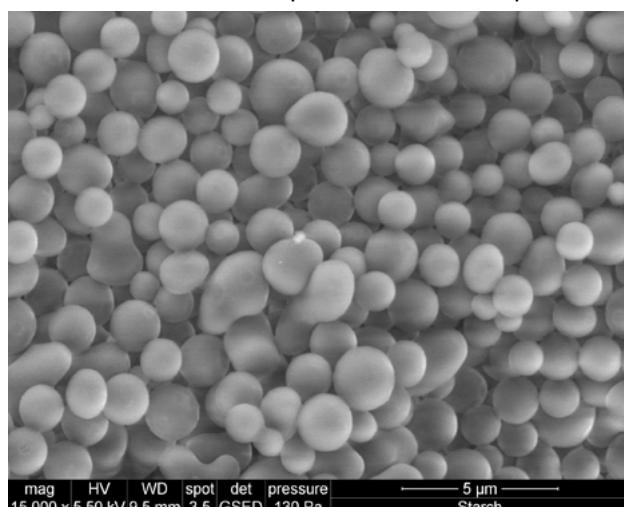


Figura 1. Micrografías SEM de CMS

Figure 1. SEM micrographs of CMS of starch (a) 15kX, (b) 25 kX

Se realizó el decorado de esferas de carbono

con metales tales como: níquel (Ni), hierro (Fe), cobalto (Co) y plata (Ag), empleando como fuente de carbono, almidón en una reacción de un solo paso. La síntesis produjo residuos sólidos de características morfológicas esféricas. En la Figura 2 (a-d) se muestran las micrografías de las estructuras obtenidas. Para todos los casos el análisis de las micrografías muestran esferas de carbono de distribución de tamaños entre 1-5 μm. El análisis morfológico se observa una distribución heterogénea de partículas en la superficie de la esfera de carbono, de tamaños nanométrico entre 20-80 nm. Este tipo de material se compone por C-M, donde C es la parte carbonácea y M el metal. La formación de la capas de grafeno debajo de las nanopartículas indican que las nanopartículas están conectada por fuerzas de Van der Waals [12]. Se realizó el análisis elemental por espectroscopía de energía dispersiva de rayos X. (EDS), los resultados indicaron la presencia de nanopartículas de cada metal en la superficie de las CMS respectivamente. Para el caso de las esferas de carbono con nanopartículas de plata (figura 2 (d)), se observó la presencia de una estructura conocida como "core-shell"[10] núcleo-cascara conocida también como C@M donde C es la parte carbonácea y M el metal en el núcleo, este tipo de estructura se forma cuando la partícula metálica, se encuentra formando un núcleo con la estructura carbonácea de la esfera la cual sería la cascara.[13]

El análisis morfológico indica que las especies activas están colocadas en la superficie de las esferas de carbono, la cual consiste en un núcleo hidrófobo con una capa hidrofílica de grupos funcionales con oxígeno. El método aquí descrito proporciona un medio para obtener nanopartículas de metales depositados en un soporte carbonáceo, en un solo paso de reacción.

El análisis químico y estructural de los materiales obtenidos se estudio por medio de FT-IR, XRD, TGA y Raman. En la figura 4, se muestran los espectros de infrarrojos obtenidos donde se observan bandas características de esferas funcionalizadas con oxígeno, en la zona 3000-3400 cm⁻¹ correspondiente a la tensión OH, a 3000-2815 cm⁻¹ la cual es atribuida a la vibración de estructuras alifáticas C-H en el cual sugiere que ocurre un proceso de aromatización, una banda a ~ 1700 cm⁻¹ se debe a la vibración de los grupos carboxílicos (posibles esteres , éter, quinonas y ácidos carboxílicos), 1620 cm⁻¹ se deben a la vibración de C=C y 1000-1460 cm⁻¹ flexión del enlace C-O y vibración de O-H [12],[14]. La superficie de las EC es de naturaleza hidrofílica debido a que tiene una distribución de grupos hidroxilos (OH) y carbonílicos (C=O) en su superficie, que favorece la interacción con iones metálicos, la banda carbonílica disminuye cuando se decora con las nanopartículas metálicas esto debido a la ruptura del enlace C=O para formar C-O-M por interacción química entre ambas especie [2],[15]. El análisis de infrarrojo indica que la reacción ocurre por un proceso de deshidratación y subsiguiente aromatización para formar las estructuras esféricas.[7].

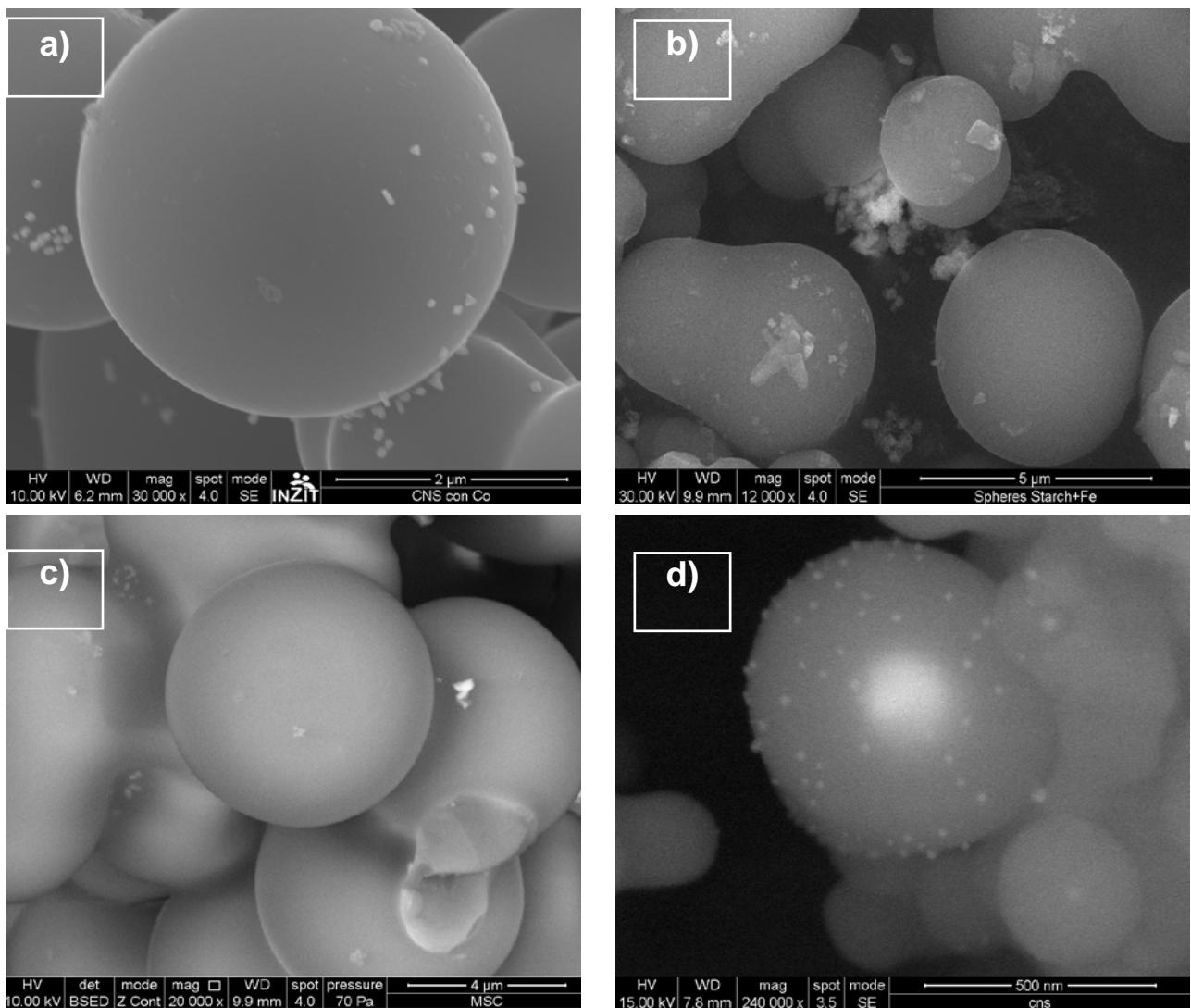


Figura 2. Micrografías de Microesferas de carbono decoradas con nanopartículas metálicas, (a) CMS-Co, (b), CMS-Fe (c) CMS-Ni, (d) CMS@Ag

Figure 2. SEM microphotographs and EDX of carbon microspheres decorated with metal nanoparticles (a) CMS-Co, (b), CMS-Fe (c) CMS-Ni, (d) CMS@Ag

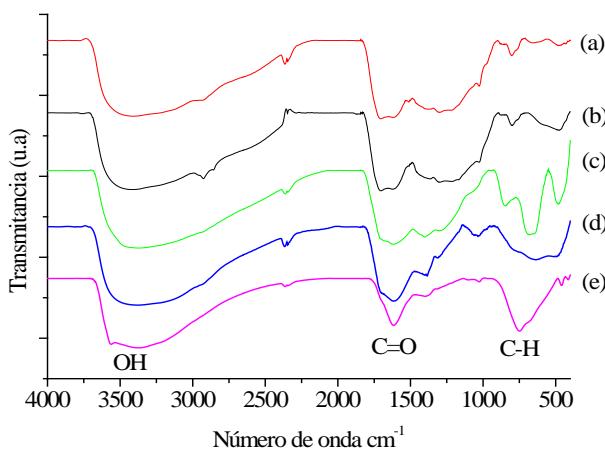


Figura 3. Espectros FTIR de CMS decoradas con nanopartículas metálicas. (a) CMS, (b), CMS-Co (c) CMS-Fe, (d) CMS-Ni (e), CMS@Ag

Figure 3. FTIR of carbon microspheres (a) CMS, (b), CMS-Co (c) CMS-Fe, (d) CMS-Ni (e), CMS@Ag

Se realizó el análisis elemental del almidón y de CMS sin metal, donde se puede observar un aumento en las proporciones de C, después del proceso de CHT el porcentaje de carbono de los precursores aumentó de 35% hasta 69%, por otra parte se

observó una disminución del porcentaje de oxígeno y de hidrógeno, estas variaciones se atribuyen a una posible condensación estructural y al reordenamiento de la composición química del precursor durante el proceso de reacción.

Tabla 1. Análisis Elemental de los materiales

Table 1. Elemental analysis of materials

Muestra	% w/w Carbono	% w/w Oxígeno	% w/w Hidrógeno
Almidón Comercial	39,34	6,62	53,98
CHT Almidón	69,18	4,82	26,01

En la Figura 5. Se muestran los patrones de difracción de los productos carbonáceos, se observa la señal de pico de la familia del pleno (002) que es característico de materiales grafíticos[5], el cual aparece la señal 18-25° de 2θ, observándose menor intensidad y anchura cuando el material se encuentra decorado con nanopartículas, los resultados indican un bajo grado de grafitización en estas estructuras, esto posiblemente debido a el

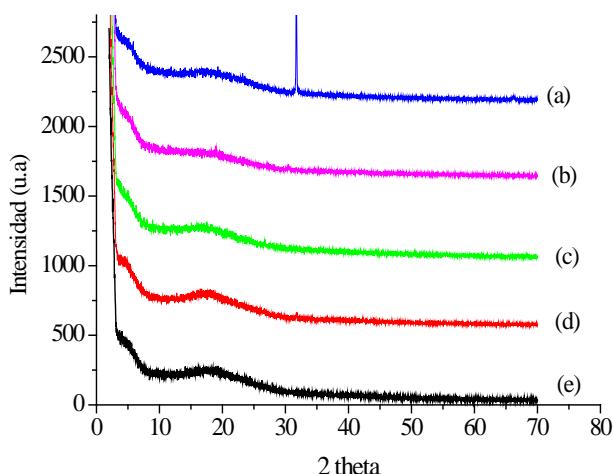


Figura 5. XDR de CMS decoradas con nanopartículas metálicas, (a) CMS, (b), CMS-Co (c) CMS-Fe, (d) CMS-Ni (e), CMS@Ag

Figure 5. XRD of carbon microspheres (a) CMS, (b), CMS-Co (c) CMS-Fe, (d) CMS-Ni (e), CMS@Ag

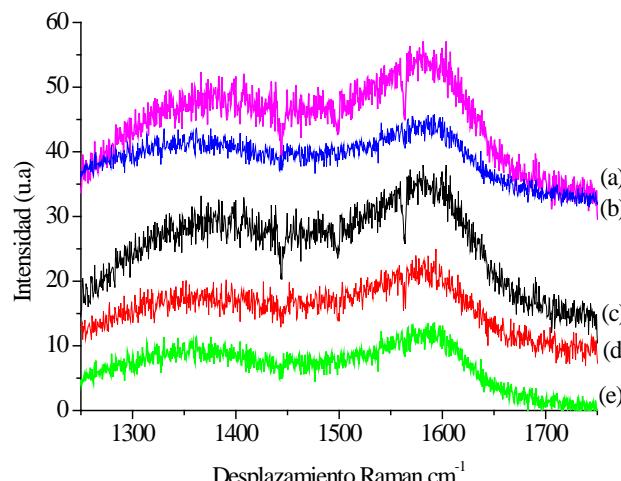


Figura 6. Espectros Raman de CMS decoradas con nanopartículas metálicas, (a) CMS, (b), CMS-Co (c) CMS-Fe, (d) CMS-Ni, (e) CMS@Ag

Figure 6. Raman of CMS, (a) CMS, (b), CMS-Co (c) CMS-Fe, (d) CMS-Ni, (e) CMS@Ag

tamaño de las partículas los cuales son pequeño en el rango nanométrico para que difracte.

En la Figura 5. Se muestran los espectros de Raman, en el rango de 1000-2000 cm⁻¹, el cual es el rango típico de los materiales estructurados de carbono[16], donde se observan dos bandas una a 1360 y 1587 cm⁻¹. La banda a 1587 cm⁻¹, conocida como la banda G, se debe a la vibración de materiales grafíticos de átomo de carbono con hibridación sp², que corresponden a moléculas aromáticas y olefinicas, la banda a 1360 cm⁻¹, conocido como banda D, esta banda indica vibraciones de anillos de benceno y determina la estructura amorfa de los planos grafíticos en los materiales carbonáceos. Los resultados indican la presencia de aglomerados de moléculas aromáticas en las microesferas de carbono, lo que concuerda con la aromatización de los materiales observados por espectroscopía de infrarrojo.

En la figura 3.36, se muestran los TGA de las EC decorada con metales, donde se pueden observar pérdida de masa alrededor de 105°C debido a perdida de agua[17] y otro entre 400-600°C, donde la pérdida de CO y CO₂ se puede atribuir a la descomposición de grupos funcionales oxigenados. Las muestras presentaron pérdidas de masa de: 87,28 % para A-Co, 91,15 % para C@Ag, 90,67 % para A-Ni, 89,38 % para A-Fe. El residuo de cenizas de las CMS después de T = 900 °C, fue la conversión de los metales en óxidos; NiO, AgO, Co₂O₃ y Fe₂O₃, indicando el decorado de las CMS con metales evidenciado por SEM.

3.2 Mecanismo de formación EC con nanopartículas metálicas

El decorado con nanopartículas metálicas a la superficie de la CMS, se debe a que estos iones son parcialmente adsorvidos en la capa hidrofílica, posiblemente por coordinación o por interacciones electrostáticas del tipo de fuerzas Van der Wall. [18]. Durante el tratamiento hidrotérmico los iones

metálicos son incorporados en la capa hidrofílica de la CMS, el recubrimiento de las partículas puede lograrse por precipitación a la superficie de precursores inorgánicos por autoensamblaje de las nanopartículas, debido a la presión y la temperatura. El mecanismo de reacción simplificado de la formación de las esferas de carbono implica la deshidratación de las biomasas en la primera etapa y la subsiguiente carbonización de los compuestos orgánicos. La superficie de las esferas de carbono es de carácter hidrofílico y tiene una distribución de grupos OH y COOH, que se forman a partir de las biomasas parcialmente deshidratadas. El análisis elemental reveló un contenido promedio de oxígeno de 24-30 % y el espectro de FTIR también se observó bandas características de estos grupos funcionales; indicando que durante la reacción, las nanopartículas forman enlaces C-O-M. La formación de estructura del tipo C@Ag core-shell implica dos pasos primarios: nucleación de las nanopartículas de plata en el interior, y consiguiente crecimiento epitaxial y engrosamiento de la cáscara del material carbonoso al núcleo de plata.

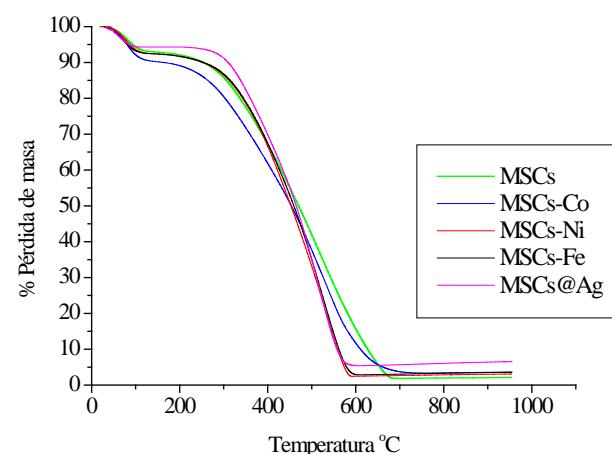


Figura 7. TGA de microesferas de carbono (a) CMS, (b), CMS-Co (c) CMS-Fe, (d) CMS-Ni, (e) CMS@Ag

Figure 7. TGA (a) CMS, (b), CMS-Co (c) CMS-Fe, (d) CMS-Ni, (e) CMS@Ag

4. Conclusiones

Según los resultados se obtuvo microesferas de carbono decoradas en la superficie con nanopartículas metálicas, los resultados estructurales confirman la presencia de grupos oxigenados en la superficie de las esferas y estructuras con bajo grado de cristalización, posiblemente las nanopartículas metálicas quedan adheridas a la superficie de la esferas por fuerzas de Van Der Walls y por procesos de interacciones químicas entre los grupos oxigenados y la nanopartículas metálica. El análisis elemental mostró la composición química de estos materiales indicando la funcionalización con oxígeno de las esferas de carbono. En el presente trabajo el método “one pot” usado presento mejores ventajas con los anteriores reportados en la literatura por la formación de estructuras híbridas metal/carbono en un solo envase de reacción (one pot), donde empleando agua como solvente y concentraciones bajas de sales metálicas se obtienen EC decoradas con nanopartículas metálicas, en menor tiempo de reacción.

5. Agradecimiento

Los autores agradecen al fondo nacional de ciencia y tecnología (FONACIT) por el financiamiento del cual hacen parte los resultados expuestos en este trabajo.

6. Bibliografía

- [¹¹] Geus, JW. Jenneskens, LW. Shell decoration of hydrothermally obtained colloidal carbon spheres with base metal. *New J Chem*, 2015; 39: 6593-6601.
- [¹²] Q. Chen and Q. Wu. Preparation of carbon microspheres decorated with silver nanoparticles and their ability to remove dyes from aqueous solution. *J. Hazard. Mater.*, 2015; 283: 193–201.
- [¹³] X. Sun and Y. Li. Colloidal carbon spheres and their core/shell structures with noble-metal nanoparticles. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 2004; 43(5): 597–601.
- [¹⁴] H. Qiao, L. Xiao, Z. Zheng, H. Liu, F. Jia, and L. Zhang. One-pot synthesis of CoO/C hybrid microspheres as anode materials for lithium-ion batteries. *J. Power Sources*, 2008; 185(1): 486–491.
- [¹⁵] Chen, Q.; Wu, Q., 2015, "Preparation of carbon microspheres decorated with silver nanoparticles and their ability to remove dyes from aqueous solution". *J Hazard Mater.*;283,193-201.
- [¹⁶] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, R. Saito, and a. Jorio. Raman spectroscopy of carbon nanotubes. *Phys. Rep.*, 2005; 409(2): 47–99.
- [¹⁷] M. J. Sobkowicz, J. R. Dorgan, K. W. Gnesin, A. M. Herring, and J. T. McKinnon. Controlled dispersion of carbon nanospheres through surface functionalization. *Carbon N. Y.*, 2009; 47(3): 622–628.
- [¹⁸] H. Du, L. Jiao, Q. Wang, J. Yang, L. Guo, Y. Si, Y. Wang, and H. Yuan. Facile carbonaceous microsphere templated synthesis of Co_3O_4 hollow spheres and their electrochemical performance in supercapacitors. *Nano Res.*, 2012; 6(2): 87–98.
- [¹⁹] Acevedo S, Arevalo J, Plaza, E, Atencio, R, Le Parc, R. Síntesis y caracterización de esferas de carbono mediante carbonización hidrotérmica de biomasa Síntesis y caracterización de esferas de carbono mediante carbonización hidrotérmica de biomasa. *Ciencia*, 2015; 23:11-20.
- [²⁰] H. Qian, F. Han, B. Zhang, and Y. Guo. Non-catalytic CVD preparation of carbon spheres with a specific size. *Carbon N. Y.* 2004; 2004; 42: 761–766.
- [²¹] M. Sevilla and a. B. Fuertes. The production of carbon materials by hydrothermal carbonization of cellulose. *Carbon N. Y.* 2009; 47(9): 2281–2289.
- [²²] M.-M. Titirici and M. Antonietti. Chemistry and materials options of sustainable carbon materials made by hydrothermal carbonization. *Chem. Soc. Rev.*, 2010; 39(1): 103–16.
- [²³] M. Sevilla and A. B. Fuertes. Chemical and structural properties of carbonaceous products obtained by hydrothermal carbonization of saccharides. *Chemistry*, 2009; 15(16):4195–203.
- [²⁴] H. Qiao, Z. Zheng, L. Zhang, and L. Xiao. $\text{SnO}_2@\text{C}$ core-shell spheres: synthesis, characterization, and performance in reversible Li-ion storage. *J. Mater. Sci.* 2008; 43(8): 2778–2784.
- [²⁵] Y. Liu, C. Mi, L. Su, and X. Zhang, “Hydrothermal synthesis of Co_{3}O_4 microspheres as anode material for lithium-ion batteries,” vol. 53, pp. 2507–2513, 2008.
- [²⁶] Sun,X.; Li,Y. Colloidal carbon spheres and their core/shell structures with noble-metal nanoparticles. *Angew*

Reseña Tesis. Advanced nanostructured carbon materials for electrochemical energy storage devices: Supercapacitors and micro-capacitors

S. Leyva-García, sarai.leyva@ua.es

Presented in 2016, Grupo de Materiales Carbonosos y Medio Ambiente. Departamento de Química Inorgánica (Facultad de Ciencias) e Instituto Universitario de Materiales de Alicante. Universidad de Alicante, 03690, Alicante, Spain.

SUPERVISORS: D. Lozano-Castelló (Universidad de Alicante) and D. Cazorla-Amorós (Universidad de Alicante).

OBJECTIVES AND NOVELTY

The main objective of the work developed is the synthesis and characterization of advanced nanostructured carbon materials for energy storage applications. Four different topics have been studied: (i) electrochemical hydrogen storage on superporous activated carbons (ACs); (ii) electrochemical quartz crystal microbalance (EQCM) and in situ Raman characterization of a zeolite-templated carbon (ZTC); (iii) ordered mesoporous carbon thin film as electrodes for micro-capacitors; and (iv) superporous AC as electrodes for supercapacitors in ionic liquids. Porous carbon materials have been intensely investigated as electrodes for energy storage applications because of their low-cost, versatility of structure/textured, good conductivity and high cycling life. A relevant electrochemical application of carbon materials is hydrogen storage by electro-reduction of water in alkaline and neutral media. To investigate the mechanism of electrochemical hydrogen storage, two ACs, with different porosity and surface chemistry were electrochemically characterized in two different electrolytes (6 M KOH and 0.5 M Na₂SO₄).

Currently, templated carbons have attracted much attention because the combination of both tailored and ordered porous network with a nano-sized structure could result in the development of unique features for their potential applications. The ZTC synthesized in the nanochannels of zeolite Y is a promising candidate as electrode for electric double-layer capacitors because of its unique structure consisting of buckybowel-like nanographenes assembled into a three-dimensional regular network with a well-defined pore size of 1.2 nm and large surface area. The electrochemical behaviour of the ZTC, focusing on both the surface chemistry and structural changes produced under different electrochemical conditions in 1M H₂SO₄ medium, was studied using the EQCM that allows the simultaneous monitoring of the voltammetric and gravimetric responses of ZTC.

The recent technological trend towards portable electronic devices has led a strong interest in small-scale energy storage devices. Thin film capacitors have great potential to be used as power source in small-scale energy storage devices. A silica-templated ordered mesoporous carbon thin film was directly synthesized on a graphite current collector using an ordered mesoporous silica thin film as hard-template. The nanostructure of the silica, the composite silica/carbon and the mesoporous carbon thin films was characterized by microscopy and spectroscopy techniques. Electrochemical behaviour

of both the mesoporous carbon and the composite silica/carbon thin films was analyzed in 1 M H₂SO₄ solution.

The use of ionic liquid and organic-based electrolytes for supercapacitors is being widely studied in recent years, because they allow increasing the operating voltage with respect to the aqueous electrolytes that leads to an increase of the energy density of the device. The electrochemical behaviour of a superporous AC with a tailored porosity (high apparent specific surface area and a high volume of micropores with an average pore size of around 1.4 nm) was analysed in PYR₁₄ TFSI at different temperatures (20, 40 and 60 °C) as well as in 1M Et₄N BF₄/PC, 1M PYR₁₄ BF₄/PC and 1M PYR₁₄ TFSI/PC at 20 °C.

RESULTS

Regarding the electrochemical hydrogen storage in nanoporous carbons, Figure 1 shows, as example, the Raman spectra acquired for the ANK3 sample in 6 M KOH solution. The D (1350 cm⁻¹) and G (1585 cm⁻¹) bands, which are characteristic of graphene based carbons, are observed in all the experiments. When decreasing the potential, two bands at around 1110 and 1500 cm⁻¹ are observed, which are related to electrochemical hydrogen storage and have been assigned to Csp²-H and C=C stretching vibration, respectively, in amorphous carbon-hydrogen bonds. These two bands appear simultaneously when the potential decreases, and disappear simultaneously when the potential goes to more positive values. This indicates that hydrogen chemisorption is reversible. It was shown that weakly bonded hydrogen was the dominant form in basic medium, while strongly bonded hydrogen dominated in neutral medium [1].

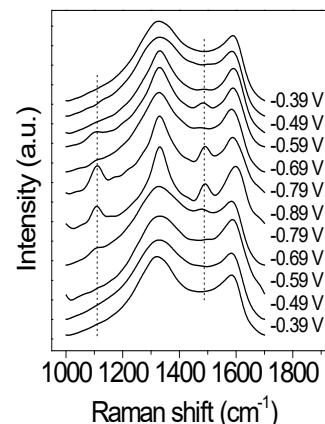


Figure 1. Raman spectra for the sample ANK3 at different potentials referred to NHE in 6 M KOH solution. Spectra normalized versus the D band.

With respect to the characterization of a ZTC by using the EQCM and *in situ* Raman spectroscopy techniques, it was shown that under electrochemical oxidation conditions, a high anodic current and a net mass increase were recorded, resulting in the increase of the specific capacitance owing to the contribution of the pseudocapacitance, mainly derived from the hydroquinone-quinone redox couple (see Figure 2 as example). Under more severe electrochemical conditions, ZTC suffered a remarkable degradation that involves a noticeable loss of conductivity and of the porous structure. Both the EQCM and the temperature programmed desorption results obtained suggested that the electrochemical oxidation and gasification of the ZTC takes place simultaneously [2].

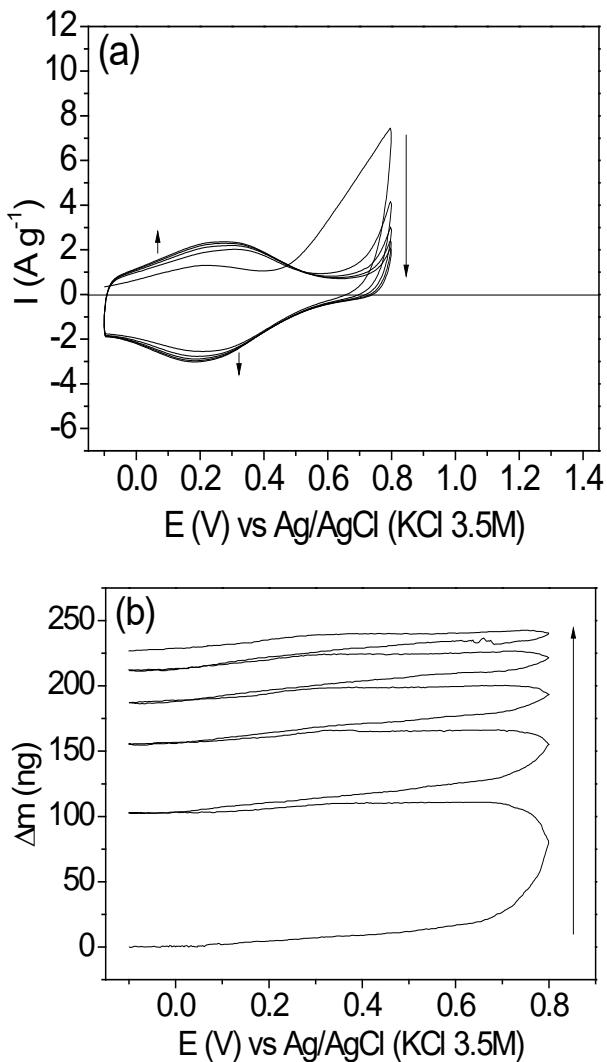


Figure 2. Cyclic voltammograms (a) and gravimetric response (b) simultaneously obtained between -0.10 V and 0.80 V of ZTC at 5 mV s⁻¹ in 1M H₂SO₄ solution.

Concerning the synthesis and characterization of silica-templated ordered mesoporous carbon thin films, very high capacitance values were recorded for the mesoporous carbon and the composite silica/carbon thin films symmetric capacitors, thus improving the values reported for other carbon-based devices. The very similar electrochemical results obtained for both thin films demonstrated that the uniform carbon coating makes the composite to have excellent electrical conductivity. Furthermore,

the durability test performed demonstrated that the thin films synthesized showed low degradation, even after a high number of cycles are applied (Figure 3) [3].

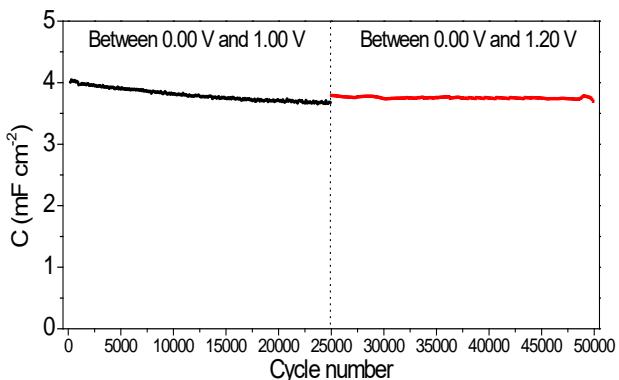


Figure 3. Specific capacitance versus cycle number plot for the symmetric electrochemical capacitor made from the mesoporous carbon thin film: between 0.00 V and 1.00 V (-■- black square symbols) and between 0.00 V and 1.20 V (-■- red square symbols). Current density: 10 mA cm⁻².

From the study of the electrochemical performance of a superporous activated in ionic liquid-based electrolytes it was shown that very high capacitance values in the pure PYR₁₄ TFSI at three different temperatures (20, 40 and 60 °C) as well as in 1M Et₄N BF₄/PC, 1M PYR₁₄ BF₄/PC and 1M PYR₁₄ TFSI/PC at 20 °C were shown by the AC using a three-electrode configuration. Furthermore, excellent electrochemical behaviour (in terms of capacitance and retained capacitance) was also shown by AC-based supercapacitors in 1M Et₄N BF₄/PC, 1M PYR₁₄ BF₄/PC and 1M PYR₁₄ TFSI/PC at 20 °C as shown in Figure 4 [4].

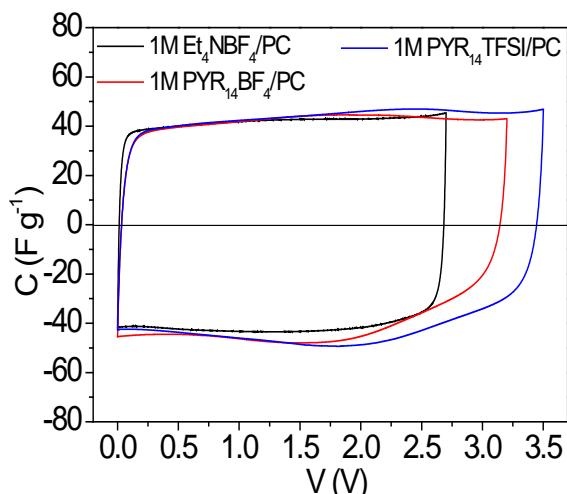


Figure 4. Cyclic voltammograms at 5 mV s⁻¹ in two-electrode configuration in: 1M Et₄N BF₄/PC, 1M PYR₁₄ BF₄/PC and 1M PYR₁₄ TFSI/PC. 20 °C.

CONCLUSIONS

Carbon materials with tailored porosity were revealed as promising candidates to be used as electrodes for electrochemical capacitors.

In situ Raman spectroscopy confirmed that chemical carbon-hydrogen bonds are formed during the charge process and that this hydrogen chemisorption is reversible.

The electrochemical oxidation of ZTC under

anodic conditions produced structural changes that involved the degradation of the three-dimensional regular network. The results suggested that the electrochemical oxidation and gasification of the ZTC takes place simultaneously.

It was shown that both the mesoporous carbon thin film and the composite silica/carbon thin film showed exceptional electrochemical properties, in terms of capacitance, rate performance and stability, making them promising candidates as electrodes for micro-capacitors.

It was demonstrated that the tailored porosity of the AC makes it an excellent candidate to be used as electrode for the design of high voltage, high energy supercapacitors containing non-conventional electrolytes.

RELATED PUBLICATIONS

[¹] Leyva-García S, Morallón E, Cazorla-Amorós D, Béguin F, Lozano-Castelló D, New insights on electrochemical hydrogen storage in nanoporous carbons by in situ Raman spectroscopy, *Carbon*, 2014; 69, 401–408.

[²] Leyva-García S, Nueangnoraj K, Lozano-Castelló D, Nishihara H, Kyotani T, Morallón E, Cazorla-Amorós D, Characterization of a zeolite-templated carbon by electrochemical quartz crystal microbalance and in situ Raman spectroscopy, *Carbon*, 2015; 89, 63–73.

[³] Leyva-García S, Lozano-Castelló S, Morallón E and Cazorla-Amorós D, Silica-templated ordered mesoporous carbon thin films as electrodes for micro-capacitors. *J. Mater. Chem. A*, 2016; 4, 4570–4579.

[⁴] Leyva-García S, Lozano-Castelló D, Morallón E, Vogl T, Schütter C, Passerini S, Balducci A and Cazorla-Amorós, Electrochemical performance of a superporous activated carbon in ionic liquid-based electrolytes, *J. Power Sources*, 2016; 336, 419–426.

Full Thesis can be downloaded from:

<http://rua.ua.es/dspace/>

Reseña Tesis. CO₂ Valorization by electrochemical reduction using catalysts supported on nanostructured carbon materials

S. Pérez-Rodríguez, sperez@icb.csic.es

Presented in 2015, Instituto de Carboquímica (CSIC), 50018 Zaragoza, Spain.

Supervisors: M. J. Lázaro (Instituto de Carboquímica, Zaragoza) and E. Pastor (Universidad de La Laguna, Tenerife).

OBJECTIVES AND NOVELTY

CO₂ reutilization by the electrochemical route is a well-known possibility for the valorization of CO₂-rich gas streams, leading to the production of valuable chemicals and fuels. The electrochemical reduction of CO₂ has been widely studied on bulk metals suspended in different electrolytes. However, several technological aspects must be still solved, such as the high overpotentials required to reach a reasonable CO₂ reduction rate, the low CO₂ solubility and the strong H₂ formation as a by-side product by water reduction. In addition, the development of electrodes with high activity and product selectivity remains a key challenge and the reaction mechanism is not clear. These limitations could be solved combining: (i) The use of advanced catalytic systems based on metal nanoparticles supported on nanostructured carbon materials (NCMs), which represents a powerful strategy to increase the active surface area and to tune the activity/selectivity of the process. These supported catalysts may be further deposited on a carbon substrate obtaining 3D porous electrodes (gas diffusion electrodes, GDEs), which allow a better CO₂ distribution on the active phase. (ii) The development of fundamental studies on the mechanism to advance in the design of effective catalysts. In situ spectro-electrochemical techniques should be used to study on line the electrochemical performance and to detect the reduction products/intermediates. (iii) The use of an electrocatalytic reactor operating in gas phase, instead of the conventional systems based on liquid phase reactions. This challenging approach avoids the problem of the low CO₂ solubility and minimizes the H₂ evolution.

This PhD Thesis deals with these three key aspects with the main aim of **gaining a fundamental understanding of CO₂ electroreduction using electrodes based on nanostructured carbon materials**. In order to achieve this main aim, the following specific objectives were addressed:

1. Synthesis and characterization of NCMs:

Different NCMs were synthesized for being tested in the electrochemical reduction of CO₂: carbon nanofibers (CNFs), carbon nanocoils (CNCs), and ordered mesoporous carbons (OMCs). The commercial carbon black Vulcan XC-72R (conventionally used as electrocatalyst support) was also used. In addition, a study of the influence of the progressive introduction of oxygen-containing species on Vulcan XC-72R was carried out, which enhance the anchoring of metal nanoparticles. The NCMs were spectro-electrochemically characterized by differential electrochemical mass spectrometry

(DEMS); i.e. a mass spectrometer *in situ* coupled to an electrochemical system. This technique allows following *in situ* the electrochemical properties of the electrodes and, simultaneously detecting the products/intermediates from CO₂ reduction.

2. Development of electrocatalysts supported on NCMs for CO₂ electrochemical reduction:

Catalysts based on noble (Pt and Pd) and non-noble (Fe, Cu, Co and Ni) metals were developed for CO₂ reduction. The synthesized NCMs were used as support. The electrochemical performance of the electrodes was analyzed in detail in acid (0.5 M H₂SO₄) and neutral media (0.1 M NaHCO₃).

3. Fabrication and spectro-electrochemical characterization of GDEs:

GDEs were obtained depositing the synthesized electrocatalysts on a carbon cloth. The resulting electrodes were spectro-electrochemically characterized by a novel DEMS configuration.

4. Electrochemical reduction of CO₂ in gas phase:

An electrochemical reactor was designed and developed for CO₂ reduction in gas phase. Selected electrodes were tested in the reactor.

RESULTS

Carbon supports for the electrochemical reduction of CO₂

NCMs with different morphology and structure were synthesized and characterized for being used in the CO₂ electroreduction: graphitic CNFs and CNCs and OMCs which consist of a hexagonal ordered structure composed of amorphous carbon (Figure 1). DEMS studies showed a lower cathodic current and an inhibition of the hydrogen evolution in presence of CO₂, which is explained by the adsorption of species derived from CO₂ reduction (CO_{2,red}) at carbon surfaces. However, the formation of adsorbates occurred at more negative potentials for the commercial carbon.

In addition, a study of the influence of O functionalization of Vulcan XC-72R on the electrochemical behaviour was performed. The carbon black was subjected to different oxidation treatments with nitric acid (Nc) or a nitric-sulphuric mixture (NS) at room (Ta) or boiling (Tb) temperatures during 0.5 or 2 hours. Oxygen-containing species were progressively introduced on the carbon surface as the severity of the oxidation conditions was increased (NSTa0.5< Nc Tb0.5< Nc Tb2). By comparison of the voltammograms in the absence and presence of CO₂, an inhibition of the hydrogen

evolution was showed. A strong current decrease, and consequently, a higher adsorbate amount, was observed on Vulcan and the samples treated with Nc (65-78%), while that the adsorption of (CO_2)_{red} occurred to a much lesser extent on the carbon treated with NS due to its higher contribution of basic groups (obtained by TPD) which seem to inhibit the formation of adsorbates.

Carbon-supported electrocatalysts for the electrochemical reduction of CO_2

A wide variety of electrocatalysts, involving different metals (Pt, Pd, Fe, Cu, Ni and Co), synthesis routes and oxidation states, were prepared and the response toward the CO_2 reduction established. A strong adsorption of species derived from CO_2 reduction was obtained in all the carbon-based catalysts, which seems to be promoted by the use of a carbon support. These species are likely to be CO_{ad} and other adsorbates (COOH_{ad}). In particular, catalysts based on Pd supported on NCMs (CNFs, CNCs, OMCs and Vulcan XC-72R) were prepared to study the influence of the carbon nature. All Pd/C catalysts effectively reduced CO_2 to other adsorbed species. However, a different catalytic activity was observed depending on the support due to differences in the Pd-H_{ad} strength.

Catalysts based on non-noble metals supported on Vulcan and amorphous oxides of magnetite/maghemite and crystalline CuO and Cu_2O were also studied. An inhibition of the hydrogen evolution was showed for all (metal and oxide) catalysts. A strong current decrease, and consequently, a higher

adsorbate amount, was observed on copper-oxides (75-85 %) vs. the metal catalyst (45 %).

Gas diffusion electrodes for the electrochemical reduction of CO_2

GDEs were prepared from the carbon-supported electrocatalysts and their performance for CO_2 conversion was analysed by DEMS by a novel set-up. In this context, it is the first time that GDEs are spectro-electrochemically characterized by DEMS for CO_2 reduction. Electrodes based on iron-oxide catalysts (magnetite/maghemite) were studied. Vulcan, before and after oxidation treatments, was used as support. DEMS studies showed that formic acid/formaldehyde was obtained on all the Fe/C electrodes at room conditions. Formic acid may be used as fuel and it presents several applications for agriculture, chemical, and pharmaceutical industries. Furthermore, it was shown that the activity toward CO_2 reduction depended significantly on the carbon surface chemistry. Indeed, oxygenated groups enhanced the catalytic activity for CO_2 reduction to formic acid (Fe/Vulcan_NcTb0.5 and Fe/Vulcan_NSTa0.5) in comparison to the electrode supported on the bare material (Fe/Vulcan). However, the GDE treated in nitric acid during 2 hours (Fe/Vulcan_NcTb2) presented the lowest formic acid generation despite the high O amount, which is explained by the partial collapse of the porous structure (evidenced by N_2 physisorption).

A novel electrochemical reactor for CO_2 conversion in gas phase

An electrochemical reactor was designed to perform

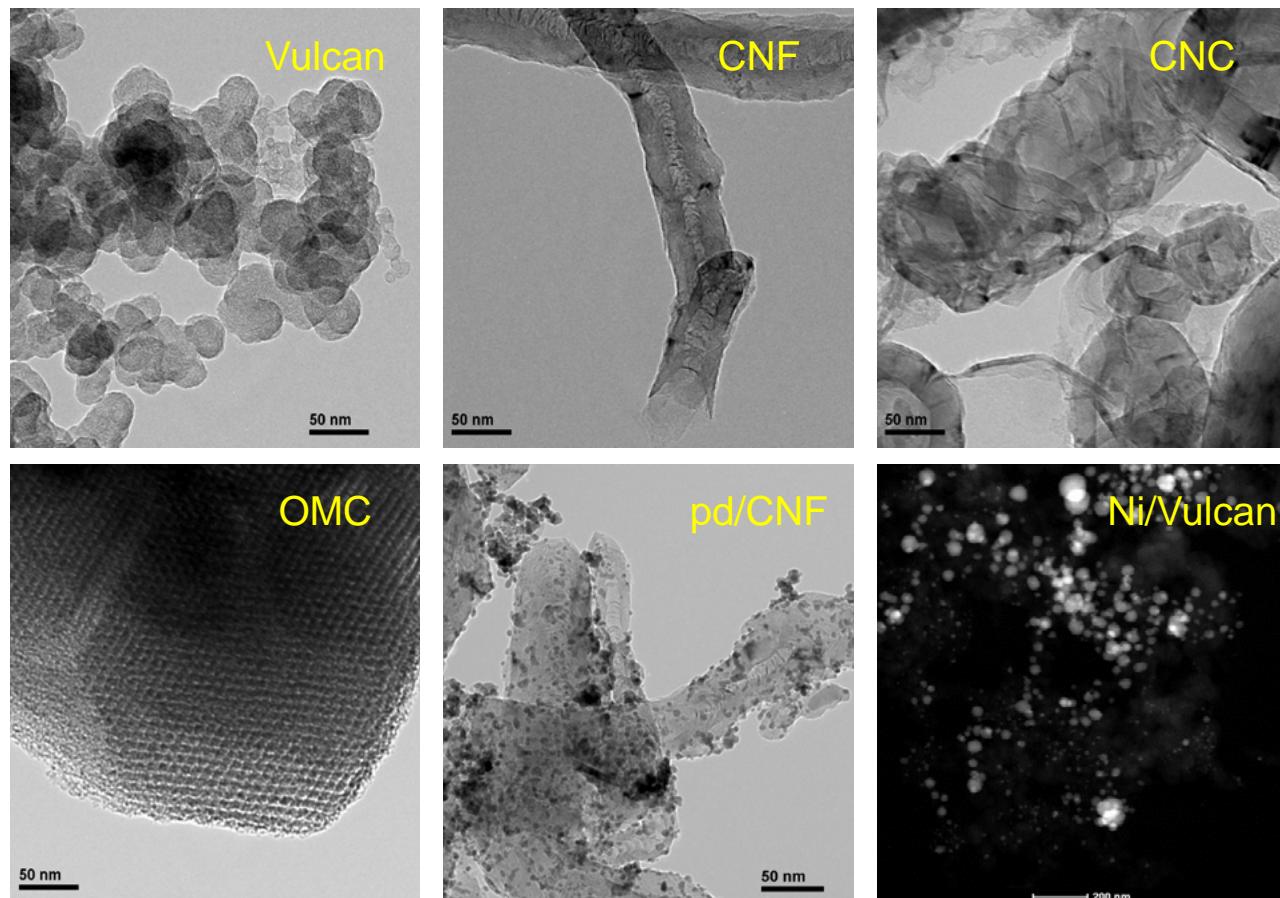


Figure 1. TEM/STEM micrographs of the carbon supports and selected catalysts.

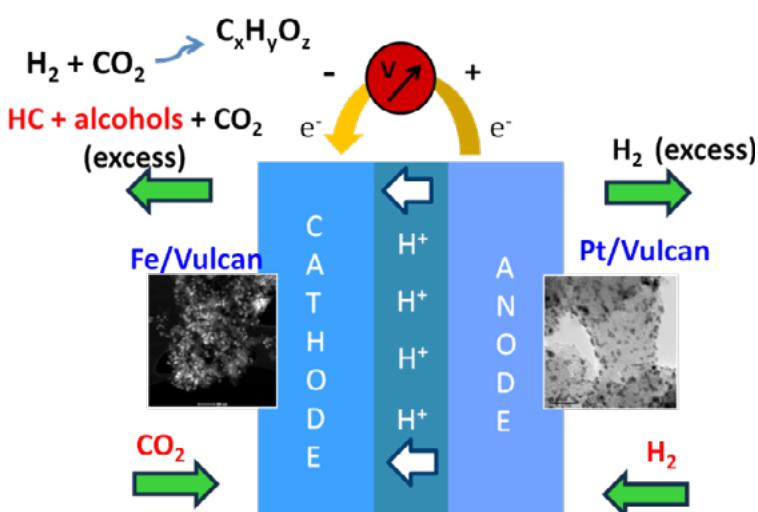


Figure 2. Scheme and photograph of the designed electrochemical reactor for CO_2 electroreduction in gas phase

CO_2 in gas phase (Figure 2).

The reactor, which presents a technology similar to a polymer electrolyte membrane fuel cell, consists of two GDEs, anode and cathode, separated by a polymer membrane. On the anode H_2 is oxidized to protons and electrons, which are used in the cathode side to reduce CO_2 . An electrode based on a Fe oxide catalysts supported on Vulcan was used as cathode due to its exceptional efficiency for CO_2 conversion to formic acid in acid media. An electrode based on a commercial Pt/Vulcan catalyst was also employed for comparison. This electrode was always used in the anode. A higher current density was developed for the Pt-based electrode due to a significant formation of H_2 by the water reduction, whereas the CO_2 conversion was favored on the Fe electrode.

CONCLUSIONS

The obtained electrodes supported on nanostructured carbon materials were effectively used in the electrochemical reduction of CO_2 . In addition, it was demonstrated that the nature of the carbon support and its oxygen functionalization present a strong impact on the activity and selectivity toward the electrochemical reduction of CO_2 . Thus, obtained results confirm the potential of the application of electrodes based on carbon-supported catalysts for the CO_2 reduction back to useful products.

RELATED PUBLICATIONS

[1] Pérez-Rodríguez S, García G, Lázaro MJ, Pastor E, Probing intermediates employing in situ spectroscopy and spectrometry, In: Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide: Overcoming the Limitations of Photosynthesis, Royal Society of Chemistry: 2017, In press. ISBN: 9781782620426.

[2] Pérez-Rodríguez S, García G, Calvillo L, Celorio V, Pastor E, Lázaro MJ, Carbon-Supported Fe Catalysts for CO_2 Electroreduction to High-Added Value Products: A DEMS Study: Effect of the Functionalization of the Support. Int J Electrochem, 2011. <http://dx.doi.org/10.4061/2011/249804>.

[3] Pérez-Rodríguez S, Corengia M, García G, Zinola FC, Lázaro MJ, Pastor E, Gas diffusion electrodes for methanol electrooxidation studied by a new DEMS configuration: Influence of the diffusion layer, Int J Hydrogen Energy,

2012; 37, 7141-7151.

[4] Pérez-Rodríguez S, Rillo N, Pastor E, Lázaro MJ, Pd catalysts supported onto nanostructured carbon materials for CO_2 valorization by electrochemical reduction, Appl Catal B, 2015; 163, 83-95.

[5] Lázaro MJ, Ascaso S, Pérez-Rodríguez S, Calderón JC, Gálvez ME, Nieto MJ, Moliner R, Boyano A, Sebastián D, Alegre C, Calvillo L, Celorio V, Carbon based catalysts: synthesis and applications, C R Chim, 2015; 18, 1229-1241.

[6] Pérez-Rodríguez S, Barreras F, Pastor E, Lázaro MJ, Electrochemical reactors for CO_2 reduction: From acid media to gas phase, Int J Hydrogen Energy, 2016; 41, 19756-19765.

[7] Pérez-Rodríguez S, Pastor E, Lázaro MJ, Noble metal-free catalysts supported on carbon for CO_2 electrochemical reduction, J CO_2 Util, 2017; 18, 41-52.

[8] Pérez-Rodríguez S, Pastor E, Lázaro MJ, Influence of progressive surface chemical modification on the electrochemical behaviour of carbon blacks, Electrochim Acta, Under review.

Reseña Tesis. Coal combustion by chemical looping with oxygen uncoupling (clou) using cu-based oxygen carriers

Iñaki Adánez Rubio, iadanez@icb.csic.es

Presented in 2015, Departamento de Energía y Medio Ambiente. Instituto de Carboquímica (ICB-CSIC), 50018 Zaragoza, España

SUPERVISORS: Alberto Abad (ICB-CSIC) and Pilar Gayán (ICB-CSIC)

OBJETIVES AND NOVELTY

The main objective of this thesis is to demonstrate the coal combustion with CO₂ capture with a Cu-based oxygen carrier in a continuous system with different solid fuels (coals of different rank and biomass). In this case, it is intended to use the capability of CuO to generate gaseous oxygen in contact with fuel at high temperature, according to the process called CLOU (Chemical Looping with Oxygen Uncoupling). This process is based on the Chemical Looping Combustion (CLC) technology but using oxygen carriers that can release gaseous O₂ at the operation conditions.

In 2009, first investigation on oxygen carriers with CLOU properties based on copper and manganese oxides were published. Initial results focused the interest of several research groups in developing new materials with properties suitable for the CLOU process. The number of publications in this field has been growing over the last 5 years. However, the experimental work was mainly carried out in a TGA or in a batch fluidized bed reactor. Evaluations of developed materials in continuous system (interconected fluidized beds) are scarcely found in literature and the works where the CLOU concept is demonstrated with solid fuels are carried out within this thesis.

RESULTS

Initially a screening of materials was carried out to select a suitable Cu-based oxygen carrier for CLOU process. More than 50 oxygen carriers were prepared by different methods and with different compositions (using as inert: MgAl₂O₄, Al₂O₃, MgO, ZrO₂, SiO₂, TiO₂ and sepiolite), and CuO as active phase. The reactivity of these oxygen carriers was studied in a TGA and a batch fluidized bed reactor. Moreover, the resistance to agglomeration of the different particles, mechanical strength and attrition rate were also analyzed. Among the different materials evaluated an oxygen carrier with a 60 wt.% of CuO and a 40 wt.% of MgAl₂O₄ as inert prepared by spray drying (referred as Cu60MgAl_SD from now) was selected for further testing in the CLOU process. This material fulfils all the requirements for CLOU process: high reactivity, high oxygen release rate, high agglomeration resistance and low attrition rate.

The capacity of Cu60MgAl_SD material to burn solid fuels was analyzed in a batch fluidized bed reactor for coal combustion. Several redox cycles between 900 and 950 °C were done lasting 31 h. The oxygen carrier to coal ratio was varied in order to analyze

the O₂ generation rate, and three different operation regimes were identified in a CLOU process. Complete combustion was obtained with solids inventory higher than 58 kg/MW_{th}, 955 °C. Between 32 and 58 kg/MW_{th}, CO₂ is the main product and CO and O₂ were present in the flue gases. Below 32 kg/MW_{th} CO and CO₂ were present in the flue gases without O₂.

The proof of the CLOU concept was carried out during 18 h of bituminous coal combustion with the Cu60MgAl_SD oxygen carrier in a continuous 1.5 kW_{th} CLOU unit system consisting in two interconnected fluidized bed reactors. The effect of the operating conditions –such as temperature of the fuel reactor, solids circulation rate and the coal feeding rate– on the CO₂ capture efficiency and the combustion efficiency were investigated. In all cases, unburnt compounds were not present at fuel reactor outlet, being CO₂ and H₂O the only products of combustion even if the oxygen carrier particles were highly converted. Also, high CO₂ capture efficiencies were measured. Moreover, the performance of the CLOU process for combustion of coals of different rank (one lignite, three bituminous coals and one anthracite) was determined in the 1.5 kW_{th} a continuous CLOU unit with this oxygen carrier. A total of 40 h of operation were carried out with the fuel reactor temperature varying from 900 °C to 950 °C. With all the coals used, unburnt compounds were not present in the fuel reactor outlet. CO₂, H₂O and O₂ were the only products present at the fuel reactor outlet. The coal rank showed an important effect on the CO₂ capture efficiency. Very high CO₂ capture efficiencies were obtained with the lignite and the medium volatiles bituminous coals, reaching values of 99% with the lignite at 950 °C, see Figure 1.

Also, combustion of biomass by CLOU process to obtain negative CO₂ emissions (Bio CCS) was demonstrated for the first time in the continuous CLOU unit of 1.5 kW_{th} during 10 h of operation. A fuel reactor temperature higher than 900 °C was required to exploit the oxygen uncoupling benefits and resulting in no unburnt compounds at the fuel reactor outlet. Complete combustion and 100% CO₂ capture efficiency were achieved at a fuel reactor temperatures higher of 935 °C using a solids inventory in the fuel reactor as low as 650 kg/MW_{th}.

The fate of sulphur during coal combustion in the CLOU process was analyzed for 15 h of continuous operation in the 1.5 kW_{th} unit with a high S content lignite (5.2 wt.% S) using the oxygen carrier Cu60MgAl_SD. Most of the S present in the coal was released as SO₂ in the fuel reactor. A minor fraction was transferred to air reactor and emitted as SO₂,

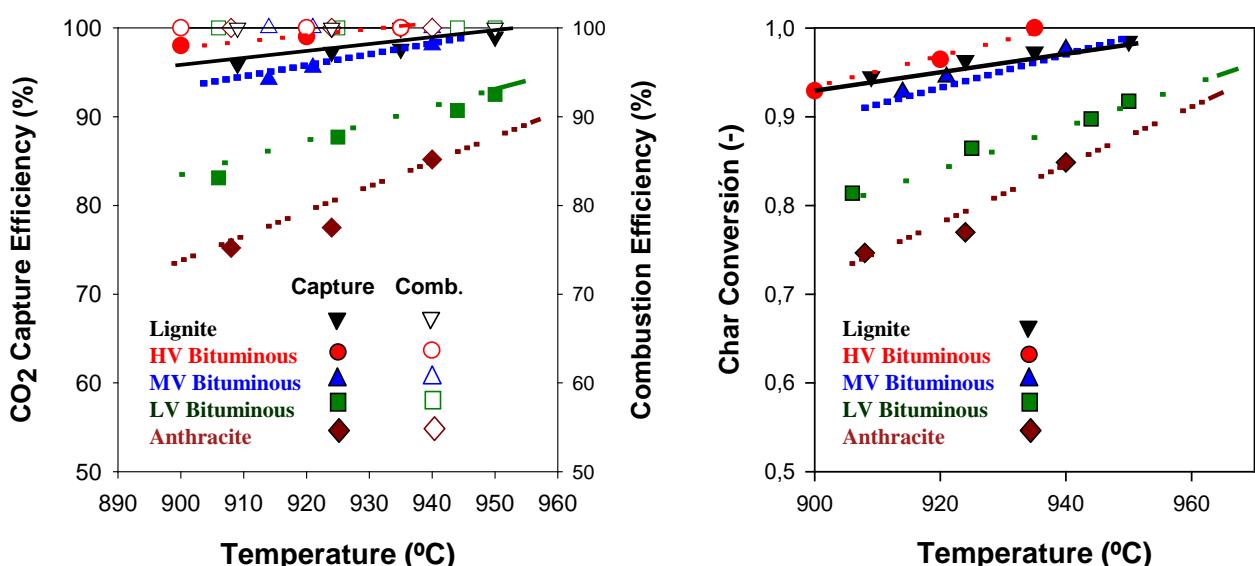


Figure 1. (a) Combustion efficiency in the fuel reactor and CO₂ capture efficiency, and (b) char conversion, as a function of the fuel reactor temperature obtained with different coals.

although emissions higher than legal limit were found with this lignite with high S content. However, no additional actions would be required for other coals with lower S content. The emissions may have been due to a non-uniform S release during char combustion resulting from the presence of pyritic S in this coal (2 wt.%).

A final characterization of physical and chemical properties of the oxygen carrier particles after 40 h of continuous operation burning coals of different rank was carried out. An important decrease in the crushing strength of the particles related to an increase in the porosity with the operation time in the CLOU unit was found. This fact indicates the need of an improvement in the lifetime of the particles. However, the oxygen carrier particles had a stable reactivity and oxygen transport capacity.

A comparison between CLC and CLOU process for the solid fuels combustion was carried out. It was found that higher combustion and CO₂ capture efficiencies were obtained with the CLOU mode. This behaviour it is due to two causes: the better combustion of the volatiles with the gaseous O₂ generated by the CLOU oxygen carrier, and the faster char conversion with the gaseous O₂ in front of the slower char gasification with H₂O required in CLC mode. The char conversion rate was between 3 to 4 times higher in the CLOU mode than in CLC for biomass and 1.5-5 times for coals. At 920°C the CO₂ capture efficiency obtained in CLC mode with lignite was 93% but it decreased to 58 and 40% for the bituminous coal medium in volatiles and anthracite respectively. On the other hand, with the same fuels the CO₂ capture efficiency obtained in the CLOU mode was 97% at 935 °C for lignite and bituminous coal medium volatiles and 84% with anthracite.

To develop a model of the CLOU process, the reaction rates of decomposition of CuO to Cu₂O and oxidation of Cu₂O to CuO of the Cu₆₀MgAl₁₀Si₂₀ oxygen carrier for CLOU process were measured

by TGA to determine the redox kinetic. A nucleation model for the variation of the solid conversion with time and a Langmuir-Hinshelwood surface kinetic control together with Freundlich's isotherm was valid to predict the experimental data in a broad range of O₂ concentration and temperatures, even at O₂ concentrations very close to equilibrium conditions. The solids circulation fluxes and solids inventories needed on each reactor of a CLOU process to get full combustion were calculated using the kinetic data of the oxygen carrier and different coals. A minimum solids inventory of 160 kg/MW_{th} in the fuel reactor and 95 kg/MW_{th} in air reactor were determined to transfer the oxygen flow demanded for full combustion of lignite

RELATED PUBLICATIONS

- [1] Gayán P, Adánez-Rubio I, Abad A, de Diego LF, García-Labiano F, Adánez J, Development of Cu-based oxygen carriers for Chemical-Looping with Oxygen Uncoupling (CLOU) process, Fuel, 2012; 96, 226-238.
- [2] Adánez-Rubio I, Arjmand M, Leon H, Gayán P, Abad A, Mattisson T, Lyngfelt A, Investigation of Combined Supports for Cu-Based Oxygen Carriers for Chemical-Looping with Oxygen Uncoupling (CLOU), Energy Fuels, 2013; 27, 3918-3927.
- [3] Adánez-Rubio I, Gayán P, Abad A, de Diego LF, García-Labiano F, Adánez J, Evaluation of a Spray-Dried CuO/MgAl₂O₄ Oxygen Carrier for the Chemical Looping with Oxygen Uncoupling Process, Energy Fuels, 2012; 26, 3069-3081.
- [4] Adánez-Rubio I, Abad A, Gayán P, de Diego LF, García-Labiano F, Adánez J, Identification of operational regions in the Chemical-Looping with Oxygen Uncoupling (CLOU) process with a Cu-based oxygen carrier, Fuel, 2012; 102, 634-645.
- [5] Abad A, Adánez-Rubio I, Gayán P, García-Labiano F, de Diego LF, Adánez J, Demonstration of chemical-looping with oxygen uncoupling (CLOU) process in a 1.5 kW_{th} continuously operating unit using a Cu-based oxygen-carrier, International Journal of Greenhouse Gas Control, 2012; 6, 189-200.

[6] Adánez-Rubio I, Abad A, Gayán P, de Diego LF, García-Labiano F, Adánez J, Performance of CLOU process in the combustion of different types of coal with CO₂ capture, International Journal of Greenhouse Gas Control, 2013; 12, 430-440.

[7] Adánez-Rubio I, Abad A, Gayán P, de Diego LF, García-Labiano F, Adánez J, Biomass combustion with CO₂ capture by chemical looping with oxygen uncoupling (CLOU), Fuel Process. Technol., 2014; 124, 104-114.

[8] Adánez-Rubio I, Abad A, Gayán P, García-Labiano F, de Diego LF, Adánez J, The fate of sulphur in the Cu-based Chemical Looping with Oxygen Uncoupling (CLOU) Process, Appl. Energy, 2014; 113, 1855-1862.

[9] Adánez J, Gayán P, Adánez-Rubio I, Cuadrat A, Mendiara T, Abad A, García-Labiano F, de Diego LF, Use of Chemical-Looping processes for coal combustion with CO₂ capture, Energy Procedia, 2013; 37, 540-549.

[10] Adánez-Rubio I, Gayán P, Abad A, García-Labiano F, de Diego LF, Adánez J, Kinetic analysis of a Cu-based oxygen carrier: Relevance of temperature and oxygen partial pressure on reduction and oxidation reactions rates in Chemical Looping with Oxygen Uncoupling (CLOU), Chem. Eng. J., 2014; 256, 69-84.

Full Thesis can be downloaded from www.unizar.es

Reseña Tesis. Carbon-based catalysts for oxidation and alcohol dehydration reactions

M. J. Valero Romero. Presented in 2015. mjvalero@uma.es

Departamento de Ingeniería Química (Facultad de Ciencias). Universidad de Málaga, 29071, Málaga, Spain.

Supervisors: José Rodríguez Mirasol (Universidad de Málaga) and Tomás Cordero Alcántara (Universidad de Málaga)

OBJECTIVES AND NOVELTY

Carbon materials have been used for a long time in heterogeneous catalysis since they can act as direct catalysts and they can satisfy most of the desirable properties required for a suitable support. However, the use of carbon materials in catalysis is limited since they would gasify to CO_2 (or CO) in the presence of oxygen at relatively low temperatures. Nevertheless, it has been shown that it is possible to prepare carbon materials with a relatively large amount of phosphorus on the carbon surface by chemical activation of lignocellulosic materials with phosphoric acid. This activation procedure leads to phosphorus surface complexes which remain very stable on the carbon surface, at relatively high temperatures, and confer to the carbon high oxidation resistance and high acidity, increasing the catalytic applications in which these catalysts can be used. Therefore, there is a growing interest on these materials in catalysis involving oxidizing conditions.

The main purpose of the thesis work was to provide some insights into the role of the different phosphorus species on the oxidation resistance of activated carbons, prepared by activation of biomass with phosphoric acid. Oxygen plays a key role not only in all catalytic processes involving oxidizing conditions, but also in the catalyst performance, since the carbon

surface chemistry is being modified. Therefore, the study of the chemical surface modification under oxidative conditions was also investigated. It was studied some of their potential applications in catalytic processes, as catalytic supports or as catalysts by themselves, for reactions that take place at relatively high temperatures and under oxidizing conditions; i) the catalytic decomposition (dehydration/dehydrogenation) of (bio)alcohols and ii) the selective oxidation of light hydrocarbons.

This report also include examples of activated carbons with a high number of strong basic active sites on the carbon surface and some discussion on zeolite/carbon composites as supports of Co species for syngas conversion, also part of the thesis work.

RESULTS

Chemical activation of olive stone with phosphoric acid produces activated carbons with relatively high content of P surface groups that remain very stable on the carbon surface at relatively high temperatures, Figure 1a [1]. TPD and XPS results pointed out that P surface groups preferentially reacts with molecular oxygen, prior to carbon gasification, through the oxidation of C-P bond to form C-O-P ones, which are thermally stable at temperatures lower than 700 °C (Figure 1b). At higher temperatures, these C-O-P type surface groups decompose to less

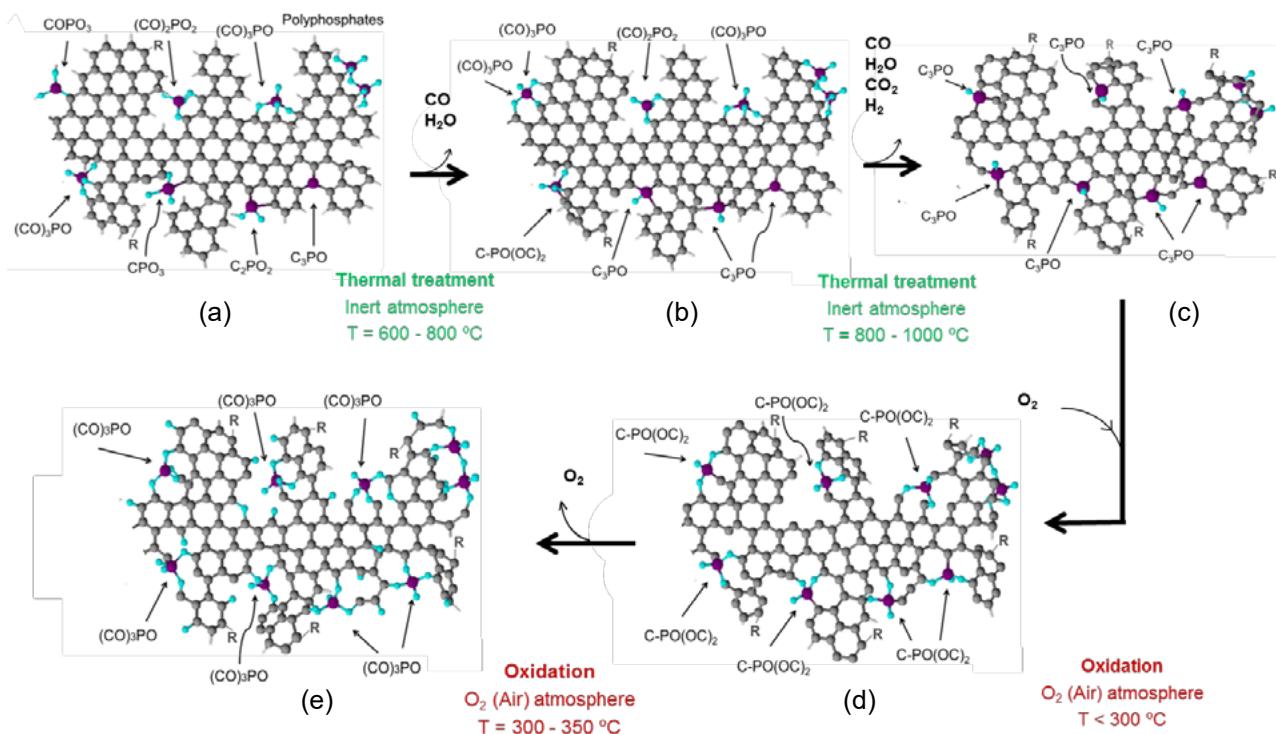


Figure 1. Possible P surface groups formed during phosphoric acid activated carbons surface oxidation and reduction reactions. (Greys: C; purple: P; blue: O; silver: H; R represents other similar carbonaceous matrix structures).

oxygenated P groups on the carbon surface (of C-P type) generating CO (and CO₂) in the gas phase (Figure 1c). These C-P type surface groups seem to be very reactive and are (re)oxidized upon contact with air, even at room temperature, forming again C-O-P type groups (Figure d). Thus, the presence of these oxygen-containing P surface groups with an interesting redox functionality of high chemical and thermal stability seems to be responsible of the high oxidation resistance and high oxygen content (once exposed to ambient air) of this type of porous carbons.

The catalytic conversion of methanol and ethanol over an acid carbon-based catalyst obtained by chemical activation of olive stone with H₃PO₄ was analysed [2]. The catalytic decomposition of methanol and ethanol over the activated carbon yields mainly dehydration products, that is, dimethyl ether ($S_{DME} > 82\%$ at 350 °C) and ethylene ($S_E > 90\%$ at 325 °C), with lower amounts of diethyl ether, for methanol and ethanol decomposition, respectively. It was showed that the presence of oxygen in the reaction gas plays a key role on the alcohols catalytic decomposition. Figure 2 displays the methanol conversion, X_{MeOH} , as a function of time on stream (TOS) at 350 °C, using in an initial step methanol in air, later methanol in N₂ and, finally, once the catalysts is deactivated, methanol in air again. In the first part of the experiment, using air in the reaction gas, a stationary state is reached very quickly and the methanol conversion remains constant with TOS ($X_{MeOH} \approx 40\%$). In the second part of the experiment, in N₂ flow, the methanol conversion decreases progressively to 10 % after 100 minutes of TOS, indicating deactivation of the catalyst by C-O-P reduction and coke deposition (deduced by TPD and XPS analyses). The introduction of air, in the last step of the experiment, seems to produce a regeneration of the catalyst, increasing the methanol

conversion to a value of 30% that remains constant with TOS. Under oxidant conditions the P groups are continuously reoxidized and they ease an oxygen spillover on the catalyst surface, where the availability of labile oxygen inhibit catalyst deactivation and allow methanol and ethanol steady state conversions to be reached.

The rate expressions derived from the optimization of the kinetic parameters of the models (Eley-Rideal mechanism for methanol dehydration and Langmuir-Hinshelwood mechanism for ethanol dehydration) properly described the experimental results, being the activation energy obtained for the formation of dimethyl ether around 85 kJ/mol and for the formation of ethylene, around 165 kJ/mol.

In addition to its use as solid acid catalyst, redox functionality has been also incorporated by impregnation of these P-containing activated carbons with vanadium species, obtaining a bifunctional catalyst that is active for hydrocarbon partial oxidation reactions [3,4]. When vanadium is incorporate to these carbon materials, a VPO (Vanadium and Phosphorous mixed oxides) catalyst is obtained. These VPO materials are commercially used as catalysts for the transformation of n-butane into maleic anhydride and we have shown that they can be used for alkane partial oxidation reactions. These activated carbons can be also prepared with controlled morphology, by this manner VPO supported catalysts with spherical morphology and high surface areas have been described.

In the case of basic carbons, it was investigated new routes for the preparation of basic carbons containing Ca, Ba, or Na basic sites [5]. The best activation method resulted to be physical activation of olive stone with CO₂ followed by deposition of the Ca precursor by incipient wetness impregnation. This material (6CaO/ACG900 sample) presented a high

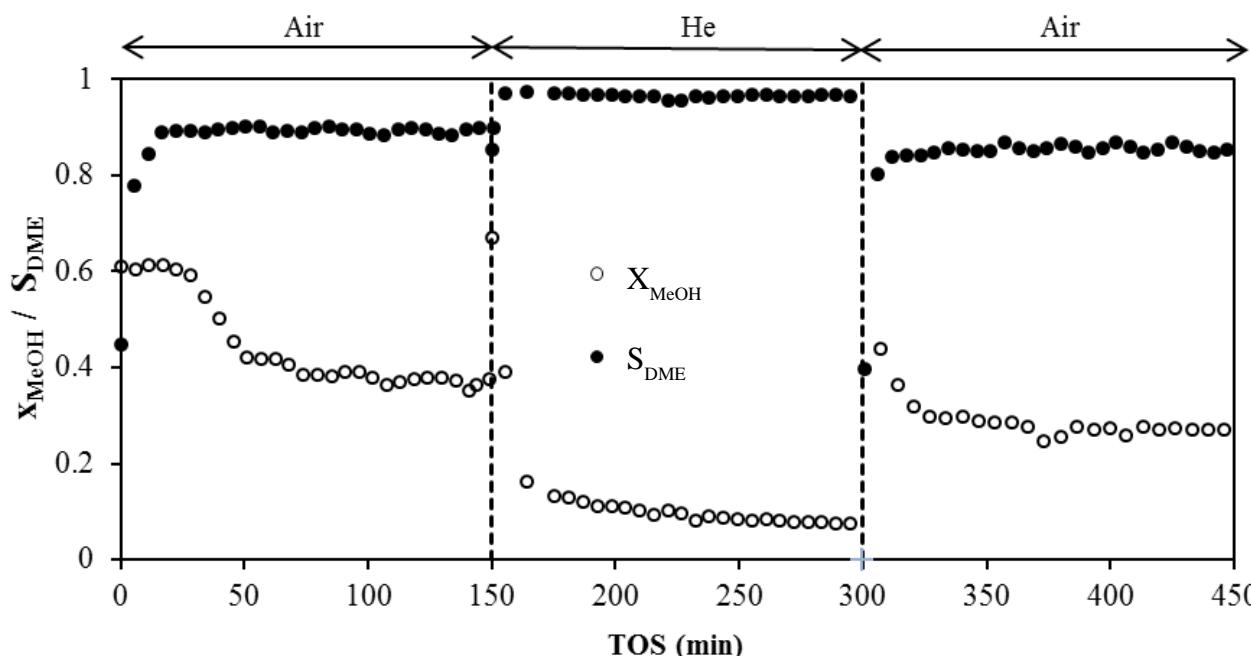


Figure. 2. Methanol conversion and selectivity to DME as a function of TOS using first air, then N₂, and finally air as reaction gas. (T = 350 °C, P_{MeOH} = 0.020 atm, W/F_{MeOH} = 0.10 g·s/μmol).

amount of strong basic sites (pK_b close to 9) as was detected by surface titrations. The activity results during the lactose isomerization to produce lactulose showed that this material is very promising, with a yield to lactulose close to 25 %.

Finally, carbon materials can be also used to tune the properties of conventional catalytic supports, as zeolites [6]. Mesoporous H-ZSM-5/carbon composites, were used as the support for the preparation of Co-based Fischer-Tropsch catalysts. The resulting catalysts display an improved performance during Fischer-Tropsch synthesis (FTS), with higher activity, higher selectivity towards C5-C9 (gasoline range) hydrocarbons and lower selectivity towards C1 (and C2) than Co/mesoH-ZSM5 (without pyrolytic carbon). This is due to the weaker metal-support interaction caused by the deposited carbon leading to a higher reducibility of the Co species. Further, the partial deactivation of the Brønsted acid sites by pyrolytic carbon deposition allows the modification of the zeolite acidity and therefore to tune the catalyst performance.

CONCLUSIONS

Activated carbons prepared by chemical activation of lignocellulosic materials with phosphoric acid have been evidenced experimentally to present mainly oxygen-containing P surface groups of type C-O-P with an interesting redox functionality of high chemical and thermal stability. These groups confer to the carbon high surface acidity and oxidation resistance, increasing the possibilities of these materials for applications in catalysis involving oxidizing conditions.

New routes for the preparation of carbon materials with basic properties and carbon/zeolite composites have been studied opening the door to further tune the catalytic performance of carbon-based materials.

RELATED PUBLICATIONS

[1] Valero-Romero M. J., Rodríguez-Mirasol J., Cordero T. Role of surface phosphorus complexes on the oxidation of porous carbons. *Fuel Processing Technology* 2017; 157, 116-126.

[2] Valero-Romero M. J., Calvo-Muñoz E.M., Ruiz-Rosas R., Rodríguez-Mirasol J., Cordero T. "Insights into the catalytic performance of a carbon-based acid catalyst in methanol and ethanol dehydration: Reaction scheme and kinetic modeling". Tesis doctoral, 2015, repositorio institucional de la Universidad de Málaga.

[3] Guerrero-Pérez M.O., Valero-Romero M.J., Hernández S., López Nieto J.M., Rodríguez-Mirasol J., Cordero T. Lignocellulosic-derived mesoporous materials: An answer to manufacturing non-expensive catalysts useful for the biorefinery processes. *Catalysis Today* 2012; 195, 155-161.

[4] Valero-Romero M.J., Cabrera-Molina A., Guerrero-Pérez M.O., Rodríguez-Mirasol J., Cordero T. Carbon materials as template for the preparation of mixed oxides with controlled morphology and porous structure. *Catalysis Today* 2014; 227, 233-241.

[5] Calzado M., Valero-Romero M.J., Garriga P., Chica A., Guerrero-Pérez M.O., Rodríguez-Mirasol J., Cordero T. Lignocellulosic waste-derived basic solids and their catalytic applications for the transformation of biomass waste. *Catalysis Today* 2014; 257, 229-236.

[6] Valero-Romero M.J., Sartipi S., Xiaohui S., Rodríguez-Mirasol J., Cordero T., Kapteijn F., Gascon J. Carbon/H-ZSM-5 composites as supports for bi-functional Fischer-Tropsch synthesis catalysts. *Catalysis Science & Technology*, 2016; 6, 2633-2646.

Full Thesis can be downloaded from:
<http://riuma.uma.es/xmlui/handle/10630/11470>

This thesis work allowed the collaboration with two research groups of recognized international prestige in the field of catalysis, resulting in publications and communications to conferences; Catalysis Engineering group from Delft University of Technology leaded by Prof. Freek Kapteijn and Instituto de Tecnología Química del CSIC in collaboration with Prof. J.M. López-Nieto, Universidad de Valencia.

Reseña Tesis. Photochemical response of nanoporous carbons. Role as catalysts, photoelectrodes and additives to semiconductors

Alicia Gomis-Berenguer, alicia.gomis@incar.csic.es

Presented in 2016, Institute of Electrochemistry, University of Alicante, 03080 Alicante, Spain

Supervisors: Conchi O. Ania (Instituto Nacional del Carbón, INCAR-CSIC, Oviedo, Spain) and Jesús Iniesta (University of Alicante, Spain).

OBJECTIVES AND NOVELTY

Research related to light energy conversion and storage continues to be a topic at the forefront of technology that is attracting the attention of scientists; particularly, solar light receives a high consideration due to its readily availability. Numerous approaches have been established to improve the photocatalytic activity of semiconductors (photocatalysts) limited by their low photonic efficiency under solar light focus on the development of new materials with improved harvesting features across the visible region (organic metal halides, perovskites, transition metal oxides and sulphides, non noble metalbased catalysts). Extensive work has also been carried out on the use of carbon materials for this purpose, employing different forms of carbons as additives to semiconductors for enhancing the spectral response in the UV and visible light range. Enhancement of the photocatalytic response of such carbon/semiconductor composites has been traditionally attributed to either the strong interfacial electronic effects provided by the carbon matrix, and/or improved mass transfer effects when nanoporous carbons are used as nonphotoactive supports [1,2].

However, in 2010, studies carried out in ADPOR research group reported for the first time the experimental evidence on the self-photochemical activity of nanoporous carbons under UV-Vis irradiation in the absence of semiconductors [3,4]. Despite the interest raised by the topic, elucidating the origin of such behaviour is a complex, challenging and fascinating task in which there is still a large number of questions that remain unanswered on this topic. Knowledge of the underlying mechanisms governing the photochemical properties of nanoporous carbons would allow to understand and to integrate this phenomenon in various fields of application. Indeed, the photochemical activity of these costeffective nanoporous carbons (as catalysts, additives or electrodes) offers a plethora of possibilities in several applications such as environmental remediation and energy conversion. To throw some light on this issue, the main goal of this thesis was to study and to analyse several photoassisted processes (phenol photooxidation and water photoelectrochemical oxidation) based on the use of nanoporous carbons as photocatalysts and photoanodes, so as to clarify the exact role of the carbon materials as well as the origin of their intrinsic photochemical activity and the mechanisms of actuation.

RESULTS

The first part of the thesis was devoted to explore

the combined effect of nanoconfinement and surface functionalisation of the photochemical activity of nanoporous carbons towards phenol photooxidation. For this purpose, an activated carbon (sample F) was selected as starting material, that is a highly microporous carbon with high surface area and pores of narrow dimensions as well as a low chemical functionalisation. Hence, various series of carbon materials were synthesised showing gradually increasing pore size (samples F, F1 and F4, obtained by smooth physical activation under CO₂) and different surface chemistry due to the incorporation of Scontaining groups (F-S, F1-S and F4-S samples).

The photocatalytic runs were especially designed to avoid secondary reactions during illumination of nanoporous carbons, which are mainly associated to their porous nature and the high intensity of irradiation sources. Briefly, the procedure consisted on the preadsorption of phenol on the porosity of the carbons, and hence irradiating the loaded carbons dispersed in water. After irradiation, both phases (solution and carbon) were analysed to determine the compounds still retained inside the carbon porosity after light exposure and to obtain the extent of the photochemical reaction that takes place inside the nanoporosity of the material [4,5,6].

Figure 1A displays the normalised photochemical conversion (per photon flux) of phenol inside the confined nanopore space of the materials upon selected wavelengths. For the six studied samples, photochemical conversion dependence on wavelength followed a U-shaped pattern, with more efficient conversion at low (269 nm) and high (500 nm) wavelengths, corresponding to energy photons in UV and visible light, respectively, and all the carbons showed a minimum of conversion at 400 nm. This suggests the presence of various photoactive sites in the carbons, which would be activated under different illumination conditions (incident photon energy). As for the effect of sulphur, higher phenol conversions were obtained for the Scontaining carbons at all wavelengths, with respect to the pristine materials, being this fact more remarkable at 269 and 500 nm, thus demonstrating the role of sulphur in the exploitation of both UV and visible light.

The differences in the photochemical response observed for carbons must be discussed in terms of confinement state of phenol retained inside the nanopores and the distinct surface chemistry of materials. For unmodified carbons (samples F, F1 and F4), a gradual activation mainly affects in the carbons pore size, hence lower conversions for F1 and F4 compared to those for F carbon are then attributed to

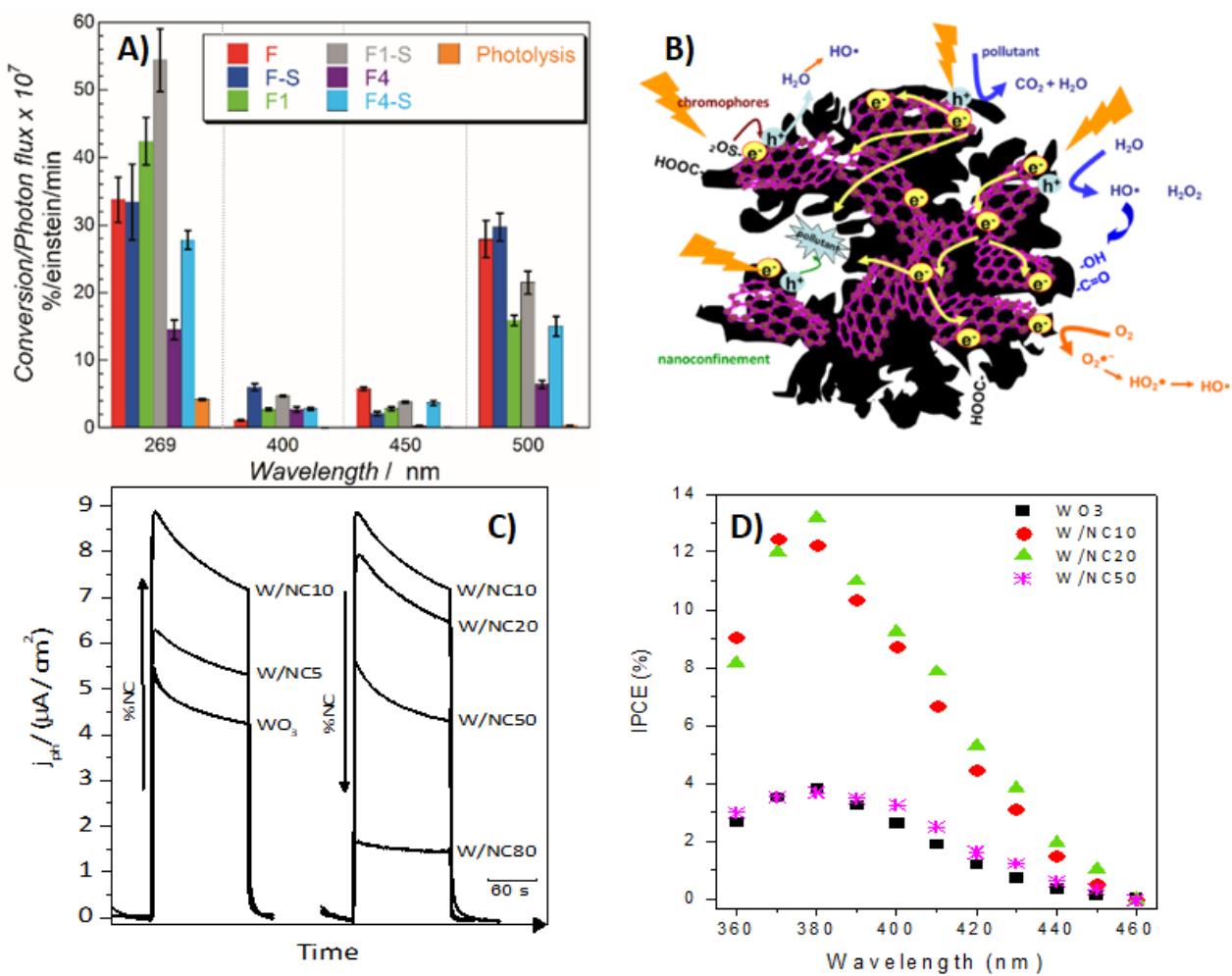


Figure 1. **A)** Normalised phenol conversions at different wavelengths for the studied nanoporous carbons. **B)** Schematic representation of the mechanism proposed for the exciton formation and fate upon irradiation of a nanoporous carbon. **C)** Transient photocurrent responses at 0.6 V vs Ag/AgCl under illumination using a 371 nm LED of the studied electrodes (W/NC_x, where W refers to WO₃ and x indicates the weight percentage of NC) and **D)** dependence of IPCE (Incident Photon to Current Efficiency) values with illumination source wavelength.

the weaker adsorption of phenol molecules in large pores, thus decreasing the probability of splitting the photogenerated exciton by a fast charge transfer with electron donors and/or hole scavengers [5]. In the case of the S-functionalised carbons, fast charge transfer is favoured, as the presence of heteroatoms is known to lower the energy difference between the electronic levels of the carbons; additionally, S- and O-containing groups can act as chromophores, photogenerating excitons that also participate in the observed photochemical reactions [6]. Figure 1B summaries the different mechanisms that take place upon illumination of a nanoporous carbon particle [4]. The role of a carbon material when used as additive to a semiconductor was also investigated with the main objective to understand the mechanisms governing the effect of the incorporation of a nanoporous carbon (sample NC) to an n-type semiconductor (WO₃) used as photoanode for the photoelectrochemical oxidation of water [7]. In this respect, Figure 1C shows a direct comparison of photocurrent transients obtained for all electrodes under illumination. As seen, a sharp increase in the photocurrent responses is registered upon addition of small quantities of carbon. For the electrodes with carbon content of 50 wt.% and below, the recorded photocurrent values

are higher than those of the bare semiconductor. This is most remarkable considering that the amount of semiconductor is gradually reduced as the amount of carbon additive increases, which proves that these hybrid electrodes are more photoactive than bare WO₃. The fall in carrier generation due to a decreasing amount of WO₃ in the electrodes is overcompensated by an improvement in the diffusion length of the carriers brought about by the carbon additive. To investigate the wavelength dependence of the photochemical response of the electrodes, the photoelectrochemical response of the anodes was recorded using various wavelengths (Figure 1D). In the case of WO₃, the maximum conversion was recorded at about 370-400 nm and similar profiles were obtained for W/NC photoanodes. Previous studies have shown that this nanoporous carbon is photoactive towards the oxidation of phenol in a different spectral range, showing a poor conversion efficiencies at ca. 400 nm [4], which suggests that different mechanisms apply for these reactions (phenol and water photooxidation). As already observed at 371 nm (Figure 1C), higher photocurrents were obtained for all W/NC electrodes, confirming that the effect of the carbon additive applies for a wide wavelength range.

CONCLUSIONS

In the last decade, the use of nanoporous carbons in photochemical reactions, covering their role as additives to semiconductors and as photocatalysts themselves has opened up new opportunities for these materials in various disciplines related to light harvesting and applied photochemistry in nanoconfined systems. Porosity is a critical parameter since pores could act as nanoreactors and surface composition of the materials is also important as it might affect the electron acceptor capacity of the carbon matrix. By tailoring the carbon material, in terms of pore size as a function of the molecular dimensions of the target compound and chemical surface functionalisation, it is possible to boost the exploitation of light towards a chemical reaction. Some progress is yet to be done towards the understanding of the fundamentals of the photochemical and photophysical properties of nanoporous carbons and the light/carbon/molecule interactions at a nanoscale level, as the key for integrating photochemical reactions based on semiconductor free nanoporous carbons in a wide panel of technological processes.

RELATED PUBLICATIONS

- [¹] Faria JL, Wang W. Carbon materials in photocatalysis (chapter 13). In: Serp Ph, Figueiredo JLG, Eds. Carbon Materials for catalysis. Wiley & Sons, 2009.
- [²] Leary R, Westwood A. Carbonaceous nanomaterials for enhancement TiO_2 photocatalysis. *Carbon* 2011; 49: 741-772.
- [³] Velasco LF, Fonseca IM, Parra JB, Lima JC, Ania CO. Photochemical behaviour of activated carbons under UV irradiation. *Carbon* 2012; 50: 249-258.
- [⁴] Gomis-Berenguer A, Velasco LF, Velo-Gala I, Ania CO. Photochemistry of nanoporous carbons: Perspectives in energy conversion and environmental remediation. *JCIS* 2016; 490: 879-901.
- [⁵] Gomis-Berenguer A, Iniesta J, Moro A, Maurino V, Lima JC, Ania CO. Boosting visible light conversion in the confined pore space of nanoporous carbons. *Carbon* 2016; 96: 98-104.
- [⁶] Gomis-Berenguer A, Seredych M, Iniesta J, Lima JC, Bandosz TJ, Ania CO. Sulfur mediated photochemical energy harvesting in nanoporous carbons. *Carbon* 2016; 104: 253-259.
- [⁷] Gomis-Berenguer A, Celorio V, Iniesta J, Fermin DJ, and Ania CO. Nanoporous carbon/ WO_3 anodes for an enhanced water photooxidation. *Carbon* 2016; 108: 471-479.

Full thesis can be download from:

<http://hdl.handle.net/10045/63668>

Socios protectores del Grupo Español del carbón