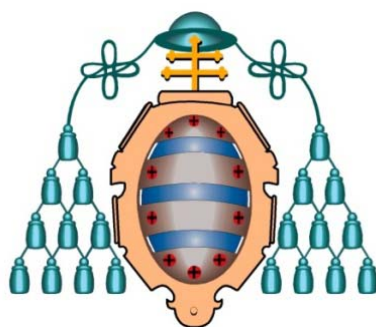


UNIVERSIDAD DE OVIEDO

Departamento de Química Orgánica e Inorgánica

PROGRAMA DE DOCTORADO DE QUÍMICA ORGANOMETÁLICA



ESPUMAS DE CARBONO CON PROPIEDADES AVANZADAS

DERIVADAS DE CARBONES BITUMINOSOS

TESIS DOCTORAL

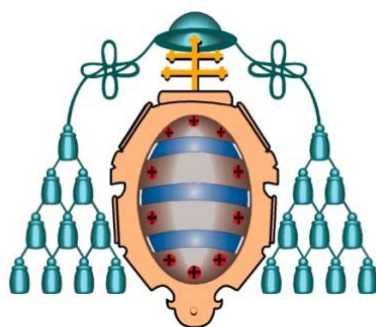
M. Elena Rodríguez Vázquez

2014

UNIVERSIDAD DE OVIEDO

Departamento de Química Orgánica e Inorgánica

PROGRAMA DE DOCTORADO DE QUÍMICA ORGANOMETÁLICA



ESPUMAS DE CARBONO CON PROPIEDADES AVANZADAS

DERIVADAS DE CARBONES BITUMINOSOS



Tesis presentada por la
Licenciada en Química **M.
Elena Rodríguez Vázquez**
para optar al grado de Doctor
por la Universidad de Oviedo.

2014

A mi familia

Agradecimientos

Quiero expresar mi agradecimiento a los doctores Roberto García Fernández, Sabino Rodríguez Moinelo y Ramón Álvarez García por brindarme la oportunidad de formar parte del INCAR. Mi especial agradecimiento al Dr. Roberto García Fernández por su ayuda en la realización y elaboración de esta tesis.

Al Consejo Superior de Investigaciones Científicas por permitir la realización de este trabajo en el Instituto Nacional del Carbón, así como al director del centro, el Dr. Juan Manuel Díez Tascón.

A todo el personal del INCAR que a lo largo de estos años ha contribuido al desarrollo de este trabajo, especialmente a los doctores Ana B. García Suárez e Ignacio Cameán Martínez por transmitirme sus conocimientos en el campo de las baterías y su ayuda en los experimentos electroquímicos. A la Dra. M^a Antonia Díez Díaz-Estébanez por su asesoramiento en la caracterización de los carbones bituminosos.

A mis compañeros del INCAR: David, Elisa, Guillermo, Jorge, Laura, Lety, Luismi y Tan por hacer los días de trabajo más agradables. A Montse por su buena acogida y desinteresada ayuda en mis inicios.

A mis compis y amigas del “267” y del “259”: Aida, Irene, Marta, Patricia, Raquel y Patri por los infinitos buenos momentos que hemos pasado tanto dentro como fuera del INCAR. No podría haber sido más afortunada. A Aidi, Marti y Patri por estar ahí cuando os necesito y sacar lo mejor de mí. Mil gracias por todo.

A mis amigos, Marcos y Trini, por todas las experiencias compartidas.

A toda mi familia. A mis padres por su inmenso cariño e incondicional apoyo en todas mis decisiones. Nunca podré devolveros todo lo que habéis hecho por mí. A mi hermano por la confianza que siempre me ha mostrado. A mi padrino por su curiosidad e interés en este trabajo. A Marisol y José por hacerme sentir su hija. A Javi por su comprensión, su confianza y la fuerza que me infunde cada mañana. Gracias por ser como eres y compartir tu vida a mi lado.

Índice

| | |
|---|-----|
| Lista de Figuras | VII |
| Lista de Tablas | XV |
| Resumen | XIX |
| Abstract | XXI |
| ORGANIZACIÓN DE LA MEMORIA | 1 |
| INTRODUCCIÓN GENERAL | 6 |
| I. ESPUMAS DE CARBONO | 7 |
| I.I. Espumas de carbono vítreo | 10 |
| I.II. Espumas de carbono grafitico | 12 |
| II. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 16 |
| OBJETIVOS | 19 |
| CAPÍTULO 1: ESPUMAS DE CARBONO CON ALTO GRADO DE ORDEN ESTRUCTURAL | 23 |
| 1. INTRODUCCIÓN | 25 |
| 1.1. Sistemas de almacenamiento de energía | 25 |
| 1.2. Baterías | 26 |
| 1.3. Baterías ión-litio | 29 |
| 1.3.1. Materiales de carbono: ánodos en baterías ión-litio | 33 |
| 1.4. Materiales de carbono grafiticos | 36 |
| 1.4.1. Estructura | 36 |
| 1.4.2. Síntesis: carbonización y grafitización | 38 |

| | | |
|-------------|--|----|
| 1.4.2.1. | <i>Efecto del boro sobre la grafitización</i> | 40 |
| 1.5. | Oxidación de los materiales de carbono | 41 |
| 1.5.1. | Métodos de protección frente a la oxidación | 43 |
| 1.5.1.1. | <i>Dopado con heteroátomos</i> | 44 |
| 2. | PARTE EXPERIMENTAL | 46 |
| 2.1. | Caracterización de los carbones precursores | 46 |
| 2.1.1. | Análisis inmediato | 46 |
| 2.1.2. | Propiedades reológicas de los carbones | 47 |
| 2.1.2.1. | <i>Ensayo de fluidez de Gieseler</i> | 47 |
| 2.1.2.2. | <i>Ensayo de hinchamiento en crisol</i> | 49 |
| 2.2 | Síntesis de espumas de carbono grafiticas | 50 |
| 2.3. | Síntesis de espumas de carbono dopadas con boro | 52 |
| 2.3.1. | Espumas de carbono dopadas con óxido y carburo de boro (precursores inorgánicos) | 53 |
| 2.3.2. | Espumas de carbono dopadas con el complejo piridín-borano | 54 |
| 2.4. | Síntesis de espumas de carbono dopadas con fósforo | 57 |
| 2.4.1. | Espumas impregnadas con POCl_3 | 58 |
| 2.4.2. | Espumas impregnadas con metafosfato de aluminio | 58 |
| 2.5. | Caracterización de las espumas de carbono | 59 |
| 2.5.1. | Caracterización química | 59 |
| 2.5.1.1. | <i>Espectroscopía fotoelectrónica de rayos-X</i> | 59 |
| 2.5.1.2. | <i>Desorción a temperatura programada</i> | 59 |
| 2.5.2. | Caracterización estructural | 60 |
| 2.5.2.1. | <i>Difracción de rayos X</i> | 60 |
| 2.5.2.2. | <i>Espectroscopía Raman</i> | 62 |
| 2.5.2.3. | <i>Microscopía electrónica de barrido</i> | 62 |
| 2.5.3. | Caracterización textural | 63 |
| 2.5.3.1. | <i>Picnometría de He. Densidad real</i> | 63 |
| 2.5.3.2. | <i>Porosimetría de Hg. Densidad aparente</i> | 63 |

| | | |
|-------------|---|-----|
| 2.5.4. | Análisis termogravimétrico | 64 |
| 2.5.5. | Caracterización electroquímica | 65 |
| 2.5.5.1. | <i>Preparación de los electrodos</i> | 66 |
| 2.5.5.2. | <i>Montaje de celdas</i> | 67 |
| 2.5.5.3. | <i>Condiciones experimentales de los ensayos galvanostáticos</i> | 68 |
| 3. | RESULTADOS Y DISCUSIÓN | 68 |
| 3.1. | Caracterización estructural de las espumas gráficas | 68 |
| 3.1.1. | Influencia de la presión inicial durante la formación de la espuma verde | 70 |
| 3.1.2. | Influencia del carbón precursor | 72 |
| 3.2. | Caracterización de las espumas de carbono dopadas con P | 77 |
| 3.2.1. | Caracterización estructural | 77 |
| 3.2.2. | Caracterización de la química superficial de las espumas funcionalizadas | 78 |
| 3.2.3. | Espumas impregnadas con POCl_3 | 82 |
| 3.2.4. | Espumas impregnadas con metafosfato de aluminio | 84 |
| 3.3. | Caracterización de las espumas de carbono dopadas con B | 86 |
| 3.3.1. | Influencia de las condiciones experimentales sobre la eficiencia del dopado con B | 86 |
| 3.3.2. | Influencia del dopado con B sobre la estructura macroporosa de las espumas | 88 |
| 3.3.3. | Influencia del B en los parámetros estructurales de las espumas gráficas | 89 |
| 3.4. | Estudio comparativo del orden estructural alcanzado en diversas espumas gráficas | 102 |
| 3.5. | Resistencia a la oxidación de las espumas de carbono | 104 |
| 3.5.1. | Espumas dopadas con P | 104 |
| 3.5.1.1. | <i>Espumas impregnadas con oxiclورو de fósforo</i> | 106 |
| 3.5.1.2. | <i>Espumas recubiertas con metafosfato de aluminio</i> | 108 |
| 3.5.2. | Espumas dopadas con B | 110 |

| | | |
|---|--|------------|
| 3.5.3. | Comparación de la estabilidad térmica de las espumas dopadas con B y P | 114 |
| 3.6. | Comportamiento electroquímico de las espumas de carbono en baterías ión-litio | 115 |
| 3.6.1. | Espumas grafiticas sin dopar | 116 |
| 3.6.2. | Espumas grafiticas dopadas con B | 119 |
| 3.6.2.1. | <i>Efecto de la temperatura de grafitización</i> | 121 |
| 3.6.2.2. | <i>Efecto de la concentración de B sustitucional</i> | 124 |
| 3.6.2.3. | <i>Influencia del precursor del B</i> | 126 |
| 3.6.2.4. | <i>Influencia de la cinética</i> | 130 |
| 3.6.2.5. | <i>Comportamiento electroquímico de las espumas en monolito</i> | 131 |
| 3.7. | Resumen | 132 |
| 4. | REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 134 |
| CAPÍTULO 2: ESPUMAS DE CARBONO CON POROSIDAD BIMODAL | | 141 |
| 1. | INTRODUCCIÓN | 143 |
| 1.1. | Tecnologías de captura de CO ₂ | 143 |
| 1.2. | Carbones activos como sorbentes de CO ₂ | 146 |
| 1.3. | Métodos de activación | 146 |
| 2. | PARTE EXPERIMENTAL | 150 |
| 2.1. | Caracterización de los carbones precursores | 150 |
| 2.2. | Síntesis de espumas de carbono activadas | 150 |
| 2.2.1. | Espumas activadas con ZnCl ₂ | 151 |
| 2.2.2. | Espumas activadas con KOH | 154 |
| 2.3. | Caracterización de las espumas de carbono | 156 |
| 2.3.1. | Caracterización físico-química | 156 |
| 2.3.1.1. | <i>Espectroscopía fotoelectrónica de rayos-X</i> | 156 |
| 2.3.2. | Caracterización estructural | 157 |
| 2.3.3. | Caracterización textural | 158 |

| | | |
|-------------|--|-----|
| 2.3.3.1. | <i>Picnometría de He y porosimetría de Hg</i> | 158 |
| 2.3.3.2. | <i>Adsorción física de gases</i> | 158 |
| 2.4. | Evaluación de la capacidad de almacenamiento de CO₂ en las espumas activadas | 160 |
| 3. | RESULTADOS Y DISCUSIÓN | 161 |
| 3.1. | Caracterización de las espumas activadas con ZnCl₂ | 161 |
| 3.1.1. | Eliminación de la materia mineral | 171 |
| 3.1.2. | Influencia de las condiciones del proceso de espumado | 173 |
| 3.1.3. | Influencia de las variables involucradas en el proceso de activación | 176 |
| 3.1.4. | Análisis de la activación física con CO ₂ | 178 |
| 3.2. | Caracterización de las espumas activadas con KOH | 181 |
| 3.3. | Evaluación de la captura de CO₂ por las espumas activadas | 185 |
| 3.3.1. | Capacidad de adsorción a 25 °C y presión atmosférica | 185 |
| 3.3.2. | Comparación con otros materiales de carbono | 192 |
| 3.3.3. | Relación entre la temperatura de adsorción y la distribución del tamaño de microporo | 194 |
| 3.3.4. | Calor isostérico de adsorción | 197 |
| 3.3.5. | Selectividad | 198 |
| 3.3.6. | Cinética de adsorción. Reutilización del sorbente | 199 |
| 3.4. | Resumen | 200 |
| 4. | REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 202 |
| | CONCLUSIONES GENERALES | 207 |
| | PUBLICACIONES Y CONGRESOS | 213 |

Lista de Figuras

| Organización de la memoria | | página |
|---|---|--------|
| Figura 1. | Esquema de la organización seguida en la memoria. | 3 |
| Introducción general | | |
| Figura 2. | Diversas presentaciones de espumas de carbono comerciales: (a) tubo para absorción de energía de impacto en parachoques, (b) pieza para aislamiento térmico, (c) soporte con alta resistencia mecánica y térmica. | 7 |
| Figura 3. | Ejemplos de espumas de carbono: (a) reticular (derivada de melamina); (b) celular (derivada de taninos). | 8 |
| Figura 4. | Representación esquemática de las etapas involucradas en la síntesis de las espumas de carbono derivadas de precursores grafitizables. | 13 |
| Capítulo 1: Espumas de carbono con alto grado de orden estructural | | |
| Figura 5. | Comparación entre diferentes tipos de baterías, en términos de voltaje y densidades de energía gravimétrica y volumétrica. | 28 |
| Figura 6. | Esquema del funcionamiento de una batería ión-litio convencional. | 30 |
| Figura 7. | (a) 1 ^{er} ciclo de carga-descarga de un grafito. (b) Etapas de intercalación del litio en el grafito. | 34 |

| | | |
|-------------------|--|----|
| Figura 8. | 1 ^{er} ciclo de carga/descarga de: (a) un grafito, (b) un carbón derivado de un precursor no grafitizable (<i>hard carbon</i>), (c) un coque y (d) un precursor grafitizable (<i>soft carbon</i>) tratado a baja temperatura (< 1000 °C). | 35 |
| Figura 9. | Representación esquemática de la estructura de los grafitos hexagonal y romboédrico y de las posiciones basales y prismáticas (o laterales) en las capas de grafeno. | 37 |
| Figura 10. | Modelo de formación de la estructura grafitica. | 39 |
| Figura 11. | Esquema del plastómetro de Gieseler. | 49 |
| Figura 12. | Perfiles del índice de hinchamiento en crisol. | 50 |
| Figura 13. | Reactor empleado en la síntesis de las espumas verdes (carbonización bajo presión). | 52 |
| Figura 14. | Representación esquemática de la síntesis de las espumas grafiticas dopadas con boro. | 55 |
| Figura 15. | Esquema de los parámetros de orden estructural en un microcristal de material carbonoso. | 61 |
| Figura 16. | Representación de una celda Swagelok de dos electrodos. | 68 |
| Figura 17. | Difractogramas de rayos X correspondientes a las espumas derivadas del carbón L, grafitizadas a 2800, 2600 y 2400 °C. | 69 |
| Figura 18. | Representación de los parámetros cristalinos de las espumas grafitizadas a 2400 °C, frente al contenido en materia volátil y materia mineral de los carbones precursores. | 74 |
| Figura 19. | Relación entre las propiedades de los carbones precursores y los tamaños de cristal, L_c y L_a , de las espumas grafitizadas a 2400 °C. | 76 |

| | | |
|-------------------|---|-----|
| Figura 20. | Espectros XPS de la banda C 1s de las espumas: (a) 23L-N, (b) 24L-N y (c) 24L-APS. | 80 |
| Figura 21. | Perfiles de evolución de las espumas 23L-N y 24L-APS: (a) CO ₂ y (b) CO. | 82 |
| Figura 22. | Espectros XPS de la banda P 2p de las espumas: (a) 23L-N-P, (b) 24L-N-P y (c) 24L-APS-P. | 83 |
| Figura 23. | Imágenes de microscopía electrónica de las espumas: (a) 24L y (b) 24L-APS-MP. | 85 |
| Figura 24. | (a) Espectros de SEM-EDX de las espumas impregnadas con metafosfato de aluminio y (b) espectro de difracción de rayos X de la muestra 24L-APS-MP. | 85 |
| Figura 25. | Distribuciones de tamaño de poro correspondientes a las espumas 0.0B24 y 5.0BC24. | 89 |
| Figura 26. | Relación entre el parámetro estructural d_{002} y la cantidad de B adicionada al carbón precursor, para las espumas carbonizadas a 1100 °C. | 90 |
| Figura 27. | Espectro de DRX correspondiente a las espumas carbonizadas: 5.0BO11, 5.0BC11 y 9.0PB24. (★) B ₄ C; (●) B ₂ O ₃ . | 91 |
| Figura 28. | Espectros de DRX de las espumas gráficas dopadas: (a) óxido de boro; (b) carburo de boro; (c) complejo piridín-borano. (★) B ₄ C. | 93 |
| Figura 29. | Espectros B 1s de alta resolución (XPS) de las espumas dopadas: (a) 2.5BO11/2.5BO24, (b) 2.5BC11/2.5BC24 y (c) 4.5PB11/4.5PB24. | 96 |
| Figura 30. | Espectros de XPS C 1s de las espumas gráficas. | 99 |
| Figura 31. | Espectro Raman de primer orden correspondiente a las espumas gráficas: 0.0BO24, 1.5BO24, 5.0BO24 y 4.5PB24. | 100 |

| | | |
|-------------------|--|-----|
| Figura 32. | Relación entre I_D/I_t y el porcentaje de B total determinado mediante ICP-MS. | 102 |
| Figura 33. | Representación de la concentración de P en la superficie de las espumas, frente al incremento en la temperatura de oxidación. | 106 |
| Figura 34. | Curva TG de las espumas impregnadas con $POCl_3$. | 108 |
| Figura 35. | Curva TG de las espumas estudiadas. | 109 |
| Figura 36. | Curva TG de las espumas dopadas con B. | 112 |
| Figura 37. | Curvas TG correspondientes a espumas dopadas mediante diferentes métodos. | 114 |
| Figura 38. | Capacidad de descarga frente al número de ciclos para la muestra CL24 y las espumas grafitizadas a 2400 °C (0.0B24) y 2800 °C (0.0B28). | 117 |
| Figura 39. | Voltaje de la celda frente a la capacidad del primer ciclo de descarga/carga y segundo ciclo de descarga, para las espumas sin dopar, 0.0B24 y 0.0B28. | 118 |
| Figura 40. | Capacidad diferencial durante el primer ciclo de descarga frente al potencial, para las espumas sin dopar, 0.0B24 y 0.0B28. | 118 |
| Figura 41. | Capacidad de descarga frente al número de ciclos para las espumas 0.0B24, 0.0B28 y 5.0BO24, y el grafito comercial SLX50. | 120 |
| Figura 42. | Capacidad de descarga frente al número de ciclos para la espumas 5.0BO24, 5.0BO26 y 5.0BO28. | 122 |
| Figura 43. | Comparación de la capacidad diferencial durante el primer ciclo frente al potencial, entre las espumas 0.0B24/5.0BO24 y 0.0B28/5.0BO28. | 123 |
| Figura 44. | Voltaje de la celda frente a la capacidad del primer ciclo de descarga/carga y de segundo ciclo de descarga para las espumas 0.0B24, 5.0BO24 y 5.0B28. | 124 |

| | | |
|-------------------|--|-----|
| Figura 45. | Capacidad de descarga frente al número de ciclos para la espumas 5.0BO24, 7.0BO24 y 10.0BO24. | 125 |
| Figura 46. | Capacidad de descarga frente al número de ciclos para las espumas dopadas a partir de distintos precursores de B: 5.0BO24, 5.0BC24, 4.5PB24 y 9.0PB24. | 127 |
| Figura 47. | Capacidades de descarga en los ciclos 10, 20 y 50 para las muestras: 0.0B28, 5.0BO26, 5.0BO28, 7.5BO24, 9.0PB24 y SLX50. | 128 |
| Figura 48. | Comparación de la capacidad de descarga frente al número de ciclos del grafito SLX50 y las espumas 5.0BO28 y 5.0BO28-H. | 129 |
| Figura 49. | Comparación de la capacidad de descarga frente al número de ciclos del grafito SLX50 y la espuma 5.0BO24 a diferentes cinéticas (C/10 y C/20). | 130 |
| Figura 50. | Comparación de la capacidad de descarga frente al número de ciclos del grafito SLX50, y la espuma 5.0BO26 en forma de monolito. | 131 |

Capítulo 2: Espumas de carbono con porosidad bimodal

| | | |
|-------------------|--|-----|
| Figura 51. | Esquema general de los sistemas de captura de CO ₂ en el sector de generación de energía eléctrica. | 145 |
| Figura 52. | (a) Representación esquemática de la estructura de un carbón activo; (b) gránulo de un carbón activo. | 148 |
| Figura 53. | Esquema del método de síntesis de las espumas activadas. | 151 |
| Figura 54. | Esquema de las técnicas empleadas en la caracterización textural de las espumas de carbono. | 157 |
| Figura 55. | Micrografías de SEM correspondientes a la espuma P500 (a,b) y a la espuma activada PZ500 (c-f). | 163 |

| | | |
|-------------------|--|-----|
| Figura 56. | Distribución de tamaños de poro de las espumas P500, PZ y PZ500, obtenidas mediante porosimetría de Hg. | 165 |
| Figura 57. | Residuos obtenidos tras los experimentos de hinchamiento. | 166 |
| Figura 58. | Isotermas de adsorción de N ₂ correspondientes a las espumas P500, PZ, PZ500, PZ600 y PZ800. | 167 |
| Figura 59. | Distribución de tamaño de poro para la espuma PZ500, obtenida aplicando el método NLDFT a la isoterma de N ₂ a -196 °C. | 168 |
| Figura 60. | Espectro de SEM-EDAX para la espuma PZ500 tras diferentes lavados. | 171 |
| Figura 61. | Isotermas de adsorción de N ₂ correspondientes a las espumas obtenidas bajo distintas condiciones de espumado. | 173 |
| Figura 62. | Distribución de tamaños de poro para las espumas PZ500, PZ(r)500, PZ(10)500 y FZ500, obtenidas mediante porosimetría de Hg. | 176 |
| Figura 63. | Isotermas de adsorción de N ₂ , correspondientes a las espumas obtenidas bajo distintas condiciones de activación. | 178 |
| Figura 64. | Isotermas de adsorción de N ₂ correspondientes a las espumas PZ500, PZ800, PZ-AF, PZ-AF2 y PZ-AF5. | 180 |
| Figura 65. | Isotermas de adsorción de N ₂ correspondiente a la serie de espumas activadas con KOH. | 183 |
| Figura 66. | Distribución de tamaño de poro correspondiente a las espumas PK800(10) y PZ500. | 185 |
| Figura 67. | Relación entre la captura de CO ₂ a presión atmosférica y 25 °C y el volumen de microporos estrechos, para la serie de espumas activadas con cloruro de zinc. | 186 |
| Figura 68. | Espectros de XPS correspondientes a la banda O 1s de alta resolución, para las espumas PZsmi-AF5 y PZsmi-AF2. | 189 |

| | | |
|-------------------|---|-----|
| Figura 69. | Capacidad de adsorción a 25 °C y presión atmosférica frente al volumen de microporos (a), y microporos estrechos (b), para las espumas PK (Δ) y PZ (\circ), y para carbones activos comerciales (\square). | 191 |
| Figura 70. | Distribución de tamaño de microporo obtenida mediante la aplicación del método NLDFIT a las isothermas de CO ₂ a 0 °C, para las muestras PK800[300], Supra50 y Super50. | 195 |
| Figura 71. | Isothermas de adsorción de CO ₂ para las muestras PK800[300], Supra50 y Super50 a: (a) 25 °C y, (b) 0 °C. | 196 |
| Figura 72. | Isothermas de adsorción de CO ₂ para la muestra PK800[300] a 0, 25 y 50 °C. | 197 |
| Figura 73. | Isothermas de adsorción de CO ₂ y N ₂ a 25 °C, correspondientes a la espuma PK800[300]. | 199 |
| Figura 74. | Curvas de adsorción-desorción obtenidas para la espuma PK800[300], durante 6 ciclos de regeneración. | 200 |

Lista de Tablas

| <i>Introducción general</i> | | |
|---|---|----|
| Tabla 1. | Propiedades físicas y químicas correspondientes a espumas comerciales sintetizadas a partir de distintos precursores carbonosos. | 10 |
| <i>Capítulo 1: Espumas de carbono con alto grado de orden estructural</i> | | |
| Tabla 2. | Nomenclatura y parámetros experimentales de las espumas de carbono. | 56 |
| Tabla 3. | Comparación de los parámetros cristalinos entre las espumas obtenidas a diferentes temperaturas de grafitización y diversos grafitos comerciales. | 70 |
| Tabla 4. | Parámetros cristalinos correspondientes a espumas grafitizadas a 2400 °C. | 71 |
| Tabla 5. | Propiedades de los carbones bituminosos empleados como precursores de las espumas. | 73 |
| Tabla 6. | Parámetros cristalinos obtenidos mediante DRX. | 77 |
| Tabla 7. | Composición atómica (%) de las espumas determinada por XPS. | 78 |
| Tabla 8. | Tipos de grupos oxigenados presentes en materiales de carbono y su descomposición mediante TPD. | 81 |
| Tabla 9. | Distribución porcentual de los átomos de P determinada mediante XPS. | 83 |
| Tabla 10. | Contenido de B de las espumas grafiticas y eficiencia del dopado. | 87 |
| Tabla 11. | Propiedades de las espumas grafiticas 0.0B24 y 5.0BC24. | 89 |

| | | |
|------------------|---|-----|
| Tabla 12. | Parámetros cristalinos de las espumas gráficas. | 92 |
| Tabla 13. | Composición atómica superficial (%) determinada mediante XPS, para la serie de espumas: 2.5BO, 2.5BC y 4.5PB, tratadas térmicamente a 1100 y 2400 °C. | 95 |
| Tabla 14. | Distribución superficial de B en las espumas gráficas dopadas con óxido y carburo de boro (en % atómico total, determinado por XPS). | 97 |
| Tabla 15. | Distribución superficial de B en las espumas gráficas dopadas el complejo piridín-borano (en % atómico total, determinado por XPS). | 97 |
| Tabla 16. | Parámetros cristalinos de diversas espumas de carbono gráficas. | 103 |
| Tabla 17. | Resultados del análisis termogravimétrico de las espumas. | 105 |
| Tabla 18. | Parámetros obtenidos del análisis termogravimétrico para las espumas gráficas. | 111 |
| Tabla 19. | Parámetros estructurales y electroquímicos correspondientes a las muestras: CL24 y 0.0B24. | 115 |
| Tabla 20. | Parámetros estructurales y electroquímicos correspondientes a las muestras 0.0B24, 0.0B28, SLX50, 5.0BO24 y 1.5BO24. | 120 |
| Tabla 21. | Parámetros estructurales y electroquímicos para las espumas dopadas 5.0BO24, 5.0BO26 y 5.0BO28. | 122 |
| Tabla 22. | Parámetros cristalinos y composición de las distintas fases del B en las espumas dopadas 5.0BO24, 7.5BO24 y 10.0BO24. | 126 |
| Tabla 23. | Parámetros cristalinos y composición de las distintas fases del B para las espumas dopadas 5.0BO24, 5.0BC24, 4.5PB24 y 9.0PB24. | 127 |

Capítulo 2: Espumas de carbono con porosidad bimodal

| | | |
|------------------|--|-----|
| Tabla 24. | Nomenclatura y parámetros experimentales correspondientes a las espumas de carbono activadas con ZnCl ₂ . | 155 |
| Tabla 25. | Nomenclatura y parámetros experimentales correspondientes a las espumas de carbono activadas con KOH. | 156 |
| Tabla 26. | Parámetros obtenidos mediante porosimetría de Hg y He, correspondientes a las espumas sin activar, P500 y PZ, y a las espumas activadas PZ500, PZsmi500 y PZ800. | 156 |
| Tabla 27. | Características texturales correspondientes a las espumas sin activar P500 y PZ, y las espumas activadas PZ500, PZ600, PZ800 y PZsmi500. | 160 |
| Tabla 28. | Características texturales de las espumas de carbono obtenidas bajo distintas condiciones de espumado. | 166 |
| Tabla 29. | Propiedades de las espumas activadas obtenidas bajo distintas condiciones de espumado. | 167 |
| Tabla 30. | Propiedades físico-químicas de los carbones P y F. | 175 |
| Tabla 31. | Características texturales de algunas espumas de carbono. | 177 |
| Tabla 32. | Propiedades de las espumas activadas obtenidas bajo distintas condiciones de activación. | 177 |
| Tabla 33. | Características texturales correspondientes a las espumas PZ500, PZ800, PZ-AF, PZ-AF2 y PZ-AF5. | 179 |
| Tabla 34. | Características texturales de las espumas activadas con KOH. | 184 |
| Tabla 35. | Parámetros texturales y capacidad de adsorción de CO ₂ a 25 °C y presión atmosférica, para la serie de espumas PZ. | 187 |

| | | |
|------------------|--|-----|
| Tabla 36. | Parámetros texturales y capacidad de adsorción de CO ₂ a 25 °C y 0 °C, para la serie de espumas PK, y los carbones activos comerciales. | 190 |
| Tabla 37. | Adsorción de CO ₂ a 25 °C y 1 atm, para diferentes carbones porosos. | 192 |

RESUMEN

Las espumas de carbono y de grafito son materiales de carbono con excelentes prestaciones tecnológicas, cuyas propiedades pueden variar en un amplio rango, en función del precursor y del método de síntesis. El empleo de carbones como precursores de las espumas representa una alternativa económica muy interesante frente a otros precursores grafitizables, como las breas o los polímeros.

El objetivo de esta tesis es la síntesis de espumas derivadas de carbones bituminosos con propiedades avanzadas, que permitan ampliar su campo de aplicaciones más allá de las de carácter térmico o estructural, más habituales. Para ello, aborda la obtención de espumas de carbono con un alto grado de ordenamiento estructural, así como el diseño de espumas con una estructura jerárquica macro y microporosa.

En la primera parte de esta memoria, se evaluó inicialmente el efecto del carbón precursor sobre el grado de ordenamiento estructural de las espumas gráficas. Posteriormente, se propuso la posibilidad de obtener espumas con un elevado grado de grafitización, mediante el dopado con boro. Las espumas dopadas fueron caracterizadas de forma exhaustiva, con objeto de analizar el efecto que ejercen la temperatura de grafitización (2400-2800 °C), la carga de dopante (07.5-10%) y su naturaleza (inorgánica: B_2O_3 , B_4C ; orgánica: $C_5H_5N:BH_3$), sobre los parámetros cristalinos y el grado de intercalación del B en la estructura gráfica (concentración final y distribución).

Los ensayos termogravimétricos de oxidación revelaron un incremento de la temperatura de ignición en las espumas dopadas, conforme aumenta la concentración de dopante. Este efecto es consecuencia del mayor grado de orden estructural alcanzado, así como de la formación de una película de óxido de boro

durante el ensayo. Concretamente, al adicionar un 10% de óxido de boro, la espuma resultante mostró ser térmicamente resistente por encima de 900 °C, siendo este valor superior al alcanzado cuando se empleó un recubrimiento de metafosfato de aluminio (850 °C). No obstante, a bajas concentraciones, el B sustitucional puede ejercer un efecto catalítico sobre la oxidación.

Por otro lado, se estudió el comportamiento electroquímico de las espumas dopadas en baterías ión-litio. En ciertos casos, los valores de capacidad reversible obtenidos fueron muy similares a los mostrados por grafitos comerciales, sintetizados a mayor temperatura y a partir de precursores de mayor coste. Asimismo, las conclusiones obtenidas de este estudio contribuyen a mejorar el conocimiento sobre el comportamiento electroquímico de los materiales dopados con boro. Los resultados obtenidos revelaron que, para alcanzar un rendimiento electroquímico óptimo, es necesario lograr un compromiso entre el grado de grafitización y las cantidades de boro sustitucional y carburo de boro presentes en las espumas dopadas.

En la segunda parte de la memoria, se propuso un método para el desarrollo de microporosidad en las espumas de carbono, consistente en el empleo de agentes activantes químicos (KOH, ZnCl₂), durante la etapa de espumado, seguido de una posterior carbonización entre 500 y 800 °C. Las espumas resultantes presentaron, por un lado, una estructura macroporosa con poros entre 100 y 10 μm, y una microporosidad constituida principalmente por poros de tamaño inferior a 1 nm. Posteriormente, se evaluó el comportamiento de las espumas activadas como sorbentes de CO₂ a 25 °C, mediante análisis volumétrico. Las espumas activadas con KOH demostraron tener mayor capacidad para adsorber CO₂ que las activadas con ZnCl₂, debido a su mayor volumen de microporos estrechos (< 0.8 nm) y a su carácter más básico. Asimismo, dichas espumas presentaron valores comparables a dos carbones activos comerciales, junto con una excelente ciclabilidad y selectividad frente al N₂.

ABSTRACT

Carbon and graphite foams are carbon materials with excellent technological characteristics whose properties can vary within a wide range depending on the precursor and the method of synthesis. Coals offer an interesting economical alternative for carbon foam manufacture compared to other graphitic precursors, such as pitches or polymers.

The aim of this work is the synthesis of coal based carbon foams with advanced properties that could expand its range of applications beyond the usual thermal or mechanical ones. For this purpose, this thesis focuses on the preparation of carbon foams with a high degree of structural order, as well as the design of foams with a macro-microporous hierarchical structure.

In the first part of the thesis, the effect of precursor coal on the degree of structural order of the graphitic foams was initially evaluated. Subsequently, carbon foams with high structural order were synthesized by boron doping. The doped foams were characterized comprehensively in order to determine the effect of the graphitization temperature (2400-2800 °C), the boron loading (0.75-10%) and its nature (inorganic: B₂O₃, B₄C; organic: C₅H₅N:BH₃) on the crystal parameters and the degree of intercalation in the graphitic structure (final concentration and distribution).

Thermogravimetric oxidation tests revealed an increase in the temperature of ignition of the doped foams, as the dopant concentration increases. This improvement in oxidation resistance is due to the higher degree of structural order reached in the doped foams, as well as the formation of a boron oxide film during the test. Specifically, when adding 10% of boron oxide, the resulting foam showed to be thermally resistant above 900 °C, value higher than that achieved when a coat

of aluminum metaphosphate was employed. However, at low boron loadings, the substitutional boron can play a catalytic role on the thermal oxidation process.

On the other hand, graphitic boron doped foams were electrochemically evaluated in lithium ion batteries. In some cases, the reversible capacity values achieved were very similar to those exhibited by commercial graphites, synthesized at a higher temperature and from higher cost precursors. In addition, the findings from this study contribute to improve our knowledge about the influence of boron on the insertion of Li^+ ions in the structure of doped carbonaceous materials. The results revealed that, for optimum electrochemical performance, it is necessary to find a compromise between the degree of graphitization and the amounts of substitutional boron and boron carbide present in the doped foams.

In the second part of the thesis, a novel method for development of micropores in the carbon foams was proposed, based on the use of chemical activating agents (KOH , ZnCl_2) during the foaming step, and followed by a carbonization between 500 and 800 °C. The activated foams exhibited a macroporous structure, with pores between 100 and 10 μm , and microporosity comprised mainly of pores less than 1 nm in size. Subsequently, the CO_2 adsorption capacity at 25 °C of some activated foams was evaluated by volumetric analysis. The foams activated with KOH have shown a greater ability to adsorb CO_2 , compared to ZnCl_2 activated foams, due to its higher volume of narrow micropores (< 0.8 nm) and its stronger basic character. Also, these foams showed values similar to those of two commercial activated carbons, together with an excellent cyclability and selectivity to N_2 .

ORGANIZACIÓN DE LA MEMORIA

ORGANIZACIÓN DE LA MEMORIA

La presente memoria describe la síntesis y caracterización de diversas espumas de carbono, obtenidas a partir de carbones, con propiedades adecuadas para aplicaciones estructurales y energéticas. La organización de los contenidos se refleja en el esquema de la **Figura 1**.

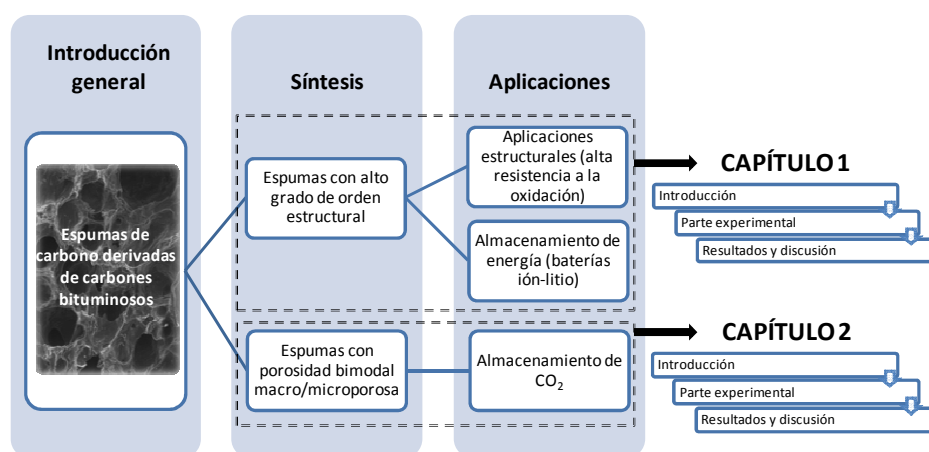


Figura 1. Esquema de la organización de la tesis.

En la **Introducción general**, se presentan las espumas de carbono como materiales de alto interés tecnológico, realizándose una breve descripción de sus propiedades y características. Posteriormente, se muestra como los carbones bituminosos pueden emplearse como precursores de las espumas, ofreciendo una alternativa muy interesante desde el punto de vista económico.

En el siguiente apartado se establecen los **Objetivos** de la presente memoria.

Considerando como pilar del trabajo la síntesis de espumas de carbono derivadas de carbones bituminosos, la memoria se divide en dos **Capítulos**. En cada uno de ellos se incluyen apartados de *Introducción*, *Parte experimental* y *Resultados y discusión*. El **Capítulo 1** engloba la preparación de espumas con alto grado de ordenamiento estructural, estableciéndose una relación entre sus

características estructurales, su resistencia frente a la oxidación y su comportamiento electroquímico en celdas de litio. Por otro lado, en el **Capítulo 2**, se recoge la síntesis de espumas con una porosidad bimodal (macro/microporosa) y su potencial empleo como adsorbentes selectivos de CO₂.

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

INTRODUCCIÓN GENERAL

INTRODUCCIÓN GENERAL

I. ESPUMAS DE CARBONO

Las espumas de carbono se definen como materiales carbonosos ultraligeros, constituidos por un esqueleto tridimensional de poros interconectados. En términos generales, se caracterizan por poseer baja densidad ($0.2-0.8 \text{ g cm}^{-3}$), alta estabilidad térmica (hasta 3500 °C en atmósfera inerte, $\sim 1500 \text{ °C}$ a vacío y $\sim 450 \text{ °C}$ en aire), elevada resistencia química, conductividades eléctricas y térmicas modelables y gran versatilidad de diseño y acabado [1]. Estas propiedades las convierten en materiales con un gran potencial para aplicaciones de tipos térmico, mecánico y eléctrico, tales como sistemas de aislamiento térmico, disipadores de calor, soportes de catalizadores, electrodos para pilas de combustible, materiales para la absorción de impactos o energía, materiales para cirugía ósea, etc. (**Figura 2**).

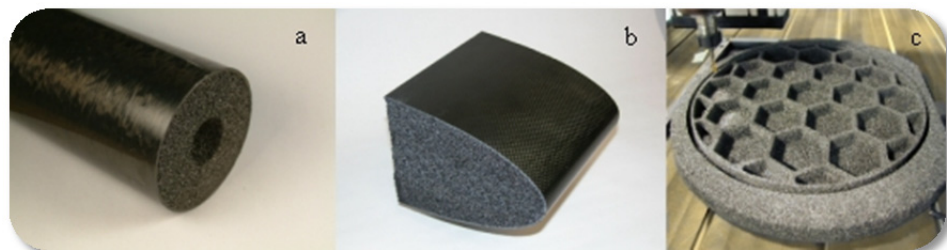


Figura 2. Diversas presentaciones de espumas de carbono comerciales: (a) tubo para absorción de energía de impacto en parachoques, (b) pieza para aislamiento térmico, (c) soporte con alta resistencia mecánica y térmica.

Las espumas de carbono pueden clasificarse atendiendo a dos criterios: su microestructura y el precursor carbonoso del que se originan.

En función de su microestructura, las espumas se dividen en dos familias: reticulares y celulares. Las espumas reticulares están constituidas por un esqueleto de filamentos de carbono que forman un sistema de celdas de tamaño uniforme y forma poliédrica (**Figura 3a**). Por su parte, las espumas celulares poseen un sistema de poros esféricos interconectados, dentro, generalmente, del intervalo de tamaño de los macroporos (**Figura 3b**).

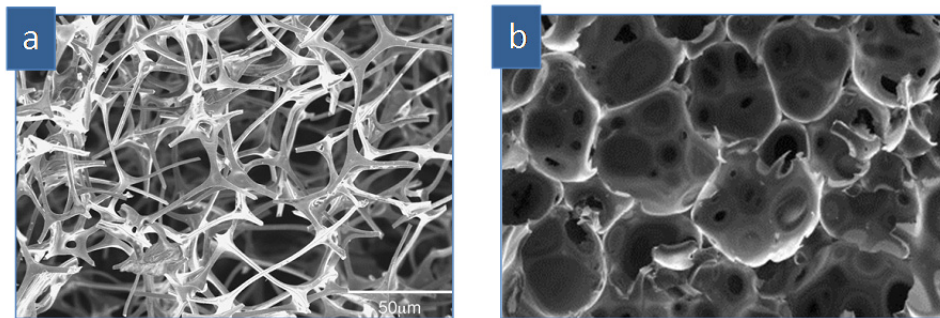


Figura 3. Ejemplos de espumas de carbono: (a) reticular (derivada de melamina) [2]; (b) celular (derivada de taninos) [3].

Atendiendo a la naturaleza del precursor carbonoso y, en concreto, a su capacidad para desarrollar una estructura grafitica a elevadas temperaturas, las espumas de carbono se clasifican en: (i) espumas de carbono no grafitico o vítreo y (ii) espumas de carbono grafitico.

Las espumas de carbono vítreo son aquellas derivadas de precursores no grafitizables, tales como polímeros (poliuretano, furfural), resinas fenólicas, compuestos lignocelulósicos o biomoléculas (sacarosa, taninos). Estos compuestos orgánicos ricos en oxígeno desarrollan una estructura con un sistema de uniones puente de naturaleza alifática, cuando son sometidos a un tratamiento térmico. Estos enlaces puente, conocidos como *crosslinks*, proporcionan una gran rigidez en

la estructura carbonosa, impidiendo la orientación de las láminas aromáticas, incluso a temperaturas de 2800 °C.

Los precursores grafitizables, en cambio, poseen una menor proporción de *crosslinks*, permitiendo que, a medida que se incrementa la temperatura, las láminas se reorganicen alcanzando una estructura grafitica. Entre ellos, se encuentran polímeros grafitizables (poliimididas), breas sintéticas, breas de petróleo o de alquitrán de hulla, extractos de carbón y carbones minerales [4-7].

Las propiedades de las espumas de carbono son muy sensibles a las características microestructurales, tales como densidad, número de celdas por pulgada, delgadez de la pared de celda y conectividad de la estructura porosa. Estos parámetros, a su vez, están determinados por las características intrínsecas de precursor y del método de obtención. Así, por ejemplo, las espumas derivadas de carbonos desordenados poseen una elevada porosidad (98%) y una baja conductividad térmica, incluso a elevadas temperaturas ($0.3 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$, a 400 °C, y $1.5 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$, a 1000 °C) [8]. Por otro lado, las espumas derivadas de precursores grafiticos destacan por su mayor resistencia mecánica y una conductividad térmica modelable ($0.3\text{-}180 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$), cuyo valor dependerá de la historia térmica del material y del grado de grafitización alcanzado. Consecuentemente, las aplicaciones y el coste final de producto dependen, en gran medida, de las condiciones de síntesis y la naturaleza del precursor.

A modo de comparación, en la **Tabla 1** se reflejan las propiedades de varias espumas de carbono comerciales obtenidas a partir de distintos precursores.

Tabla 1. Propiedades físicas y químicas correspondientes a espumas comerciales sintetizadas a partir de distintos precursores carbonosos.

| Espuma | Duocel® | POCOFoam® | CFOAM® |
|--|-----------------|------------------|----------------|
| Precursor | Resina fenólica | Brea sintética | Carbón mineral |
| Propiedades físicas | | | |
| Porosidad (%) | 97 | 75 | - |
| Densidad (g cm ⁻³) | 0.019-0.39 | 0.55 | 0.27-0.40 |
| Propiedades mecánicas | | | |
| Resistencia a la compresión (MPa) | 0.10-0.52 | 3.0 | 6.2->13.8 |
| Resistencia a la tensión (MPa) | 0.17-0.34 | - | 2.1->3.45 |
| Propiedades térmicas | | | |
| Conductividad térmica (W m ⁻¹ K ⁻¹) | 0.033-0.050 | 135 | 0.25-25 |
| Resistencia a la oxidación (atmósfera inerte/aire) (°C) | 3500/315 | -/400 | 3000/600 |

I.I. ESPUMAS DE CARBONO VÍTREO

Las primeras espumas de carbono fueron sintetizadas a finales de la década de los sesenta por Walter Ford, mediante la pirolisis de espumas poliméricas termoestables [9]. El producto resultante se componía de un esqueleto reticular carbonoso, por lo que se denominó espuma RVC (*reticulated vitreous carbon foam*). Este nuevo material carbonoso se caracterizaba por poseer una baja conductividad térmica y una elevada ligereza, por lo que rápidamente despertó un

gran interés en el campo del aislamiento térmico y en aplicaciones estructurales, como sustrato de metales refractarios y compuestos cerámicos.

El primer paso del proceso de síntesis consiste en la preparación de una espuma verde, mediante una etapa de *blowing* o espumado. Esta etapa puede requerir la participación de diferentes componentes: un agente espumante (agente generador de poros), surfactantes, catalizadores para iniciar las reacciones de polimerización y disolventes. Posteriormente, y tras una etapa de estabilización de la espuma verde, la obtención de la espuma de carbono se lleva a cabo a través de una pirólisis.

Una vía de síntesis alternativa, que permite obtener mayor rendimiento en carbono y control sobre el tamaño de celda, consiste en la impregnación, con un precursor carbonoso, de una espuma de poliuretano, seguida de una etapa de curado y otra de carbonización (método de moldeo o *template*) [10].

Una de las principales limitaciones de las espumas RVC es su baja resistencia mecánica (< 0.76 MPa) [11]. No obstante, recientemente, Lei ha publicado una metodología que permite obtener espumas RVC derivadas de resinas fenólicas, con una alta resistencia a la compresión (98.3 MPa) [12]. El método se basa en el empleo de etanol, como catalizador y como agente espumante, y en la aplicación de presión durante el espumado. Por otra parte, y con el fin de aumentar su resistencia mecánica, *Ultramet* emplea la técnica de la deposición en fase vapor para recubrir los ligamentos de las espumas RVC con carbono grafitico [13].

Otra de las líneas de investigación de reciente interés en el campo de las espumas de carbono vítreo es la búsqueda de precursores alternativos más sostenibles. Aunque las primeras espumas obtenidas a partir de precursores celulares de origen natural fueron sintetizadas por Klett en 1975 a partir de corcho, no es hasta comienzos del siglo XXI cuando la síntesis de espumas de carbono a partir de polímeros de origen natural cobra relevancia. Actualmente, se han

sintetizado espumas de carbono a partir de huesos de aceituna, sacarosa, celulosa o taninos [14]. A diferencia de las espumas derivadas de polímeros sintéticos, poseen una estructura celular abierta con morfología esférica (espumas CVC, *celular vitreous carbon foams*) (**Figura 3**). A modo de ejemplo, las espumas derivadas de taninos sintetizadas por Tondi poseen una conductividad térmica ($0.024 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$) similar a la encontrada en las espumas RVC ($0.044\text{-}0.035 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$), lo cual las convierte en una alternativa a otros aislantes térmicos, como el poliestireno expandido ($0.038 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$) [3, 15].

I.II. ESPUMAS DE CARBONO GRAFÍTICO

La síntesis de espumas de carbono derivadas de precursores grafitizables consta básicamente de 3 etapas: (i) espumado, donde se obtiene la espuma verde; (ii) tratamiento térmico en atmósfera inerte (carbonización), para obtener la espuma de carbonizada, y (iii) grafitización para obtener la espuma grafitica. No obstante, dependiendo del precursor o de la técnica de espumado, pueden ser necesarias etapas adicionales, tales como tratamientos de estabilización después del espumado, para preservar la estructura de las celdas de la espuma verde, o tratamientos previos del precursor, para ajustar sus propiedades plásticas al proceso de espumado.

La etapa de espumado constituye la más crítica del proceso, ya que es en ella donde tiene lugar el desarrollo la estructura porosa. Los posteriores tratamientos de carbonización y grafitización afectarán a las propiedades de la espuma en la medida en que se logre un mayor o menor ordenamiento estructural.

Durante el espumado, la formación de poros se produce como consecuencia de la evolución que experimentan los compuestos volátiles presentes en el medio de reacción, bajo unas determinadas condiciones de presión y temperatura. Las técnicas de espumado se dividen en: espumado inducido (*blowing*) y autoespumado (*selfblowing*) (**Figura 4**).

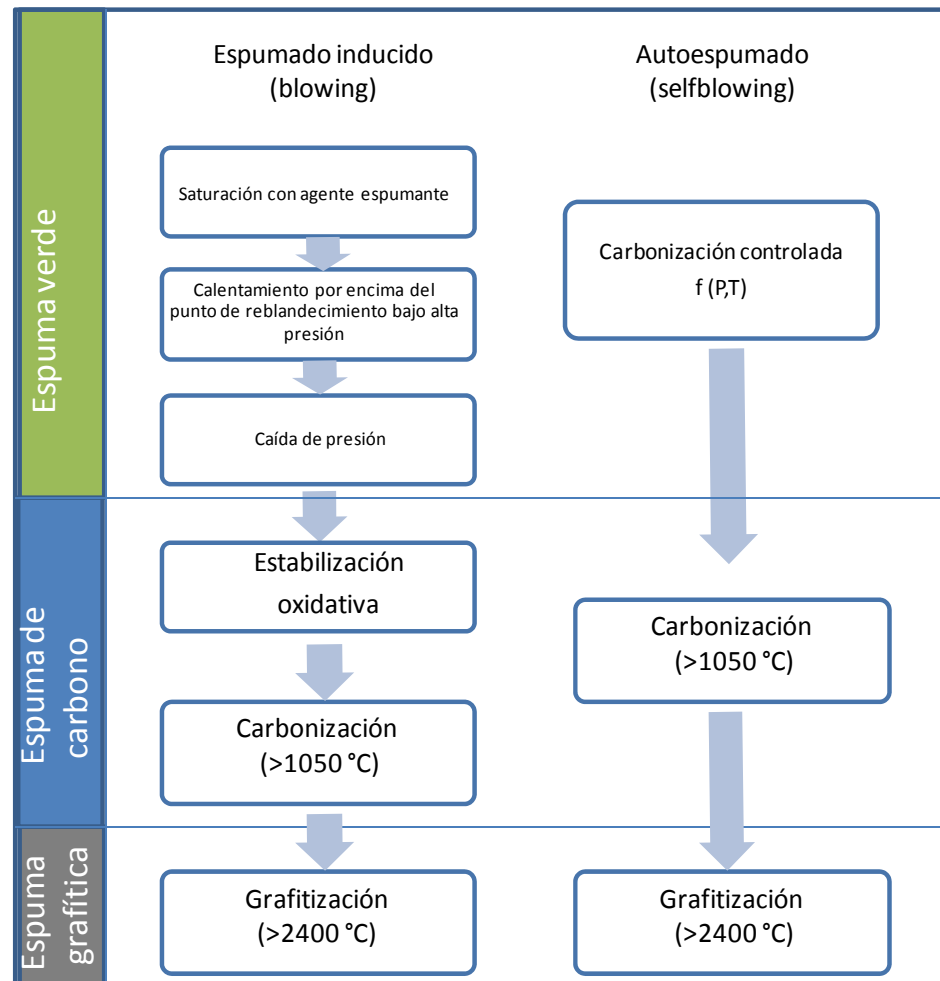


Figura 4. Representación esquemática de las etapas involucradas en la síntesis de las espumas de carbono derivadas de precursores grafitizables.

La técnica de *blowing* conlleva la saturación del precursor con un agente porógeno, de carácter químico (por ejemplo, una sal de bario o proteínas) [16-18] o físico (gas inerte) [19], el cual, bajo unas determinadas condiciones de temperatura y presión, induce la formación de burbujas en la fase fluida del precursor. Posteriormente, las burbujas generadas durante el tratamiento térmico se expanden y rompen, como consecuencia de una caída brusca de presión.

El *US Air Force Material Laboratory* fue pionero en sintetizar espumas de carbono con alta rigidez estructural y elevada conductividad térmica, a partir de breas de mesofase. El método de síntesis empleado comprende varios pasos: espumado inducido mediante un agente físico, etapa de estabilización oxidativa, carbonización y grafitización (**Figura 4**). Estas espumas presentan una estructura grafitica continua, lo cual les permite trasladar sus excelentes propiedades físicas y químicas al ámbito tridimensional. En consecuencia, este nuevo material se convirtió rápidamente en una alternativa de relevancia a las fibras de carbono utilizadas en materiales compuestos, cuyas propiedades se limitan a la dirección de las fibras.

La técnica de autoespumado consiste en una carbonización controlada bajo presión, en la cual los propios compuestos volátiles del precursor actúan como formadores de poros [20]. Como puede comprobarse en la **Figura 4**, esta técnica permite reducir tanto el tiempo, como coste del proceso, al no requerir la adición de agentes espumantes, ni ser necesaria una etapa de estabilización. Esta técnica, inicialmente desarrollada por el ORNL (*Oak Ridge Nacional Laboratory*), permite sintetizar espumas derivadas de breas de mesofase, con un mayor grado de alineamiento de los planos grafiticos a lo largo de los ligamentos de los poros, lo cual, a su vez, permite lograr espumas con una mayor conductividad térmica ($> 150 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$, frente a los $50 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ obtenidos por el método tradicional) [5, 13]. El principal inconveniente de estas espumas grafiticas es el elevado coste asociado al proceso de obtención de la brea sintética precursora, el cual excede el coste global de la síntesis de la espuma. Una alternativa a las breas sintéticas son las breas de petróleo o alquitrán de hulla; no obstante, estas breas deben ser sometidas a tratamientos previos para ajustar sus propiedades plásticas al proceso de espumado, ya que, generalmente, poseen una baja fluidez y la estructura porosa se torna inestable durante el espumado [6]. Para aumentar su viscosidad suelen llevarse a cabo tratamientos de oxidación térmicos o químicos [6, 21]. Por otro

lado, y a diferencia de las breas sintéticas, estas poseen una naturaleza isótropa dando lugar a espumas con un menor grado de grafitización, pero mayor resistencia mecánica; no obstante, también pueden llevarse a cabo pretratamientos para aumentar su grado de anisotropía y, de este modo, obtener espumas con mayores conductividades térmica y eléctrica.

El empleo de carbones como precursores de las espumas de carbono proporciona una ruta más económica para su producción. Estas espumas fueron sintetizadas por primera vez por un grupo de investigadores de la Universidad de Virginia, a partir de la fracción de asfaltenos del carbón [22]. Más recientemente, el *Touchstone Research Group* ha conseguido sintetizar espumas de carbono con excelentes propiedades mecánicas y térmicas, directamente a partir de carbones bituminosos con alto contenido en azufre, sin necesidad de tratamientos previos al espumado, ni etapas de estabilización [23, 24]. Los estudios realizados por Calvo y col. en este campo revelan que los parámetros estructurales de las espumas derivadas de carbones, tales como densidad, tamaño de poro, distribución de tamaño de poro, grado de orientación en las paredes y ligamentos etc., están determinadas por las condiciones de síntesis empleadas durante el espumado (temperatura y presión), así como por las propiedades plásticas del carbón (hinchamiento y fluidez) [7, 25].

Generalmente, las espumas derivadas de precursores grafitizables presentan tamaños de poro en el rango comprendido entre 200 y 600 μm . Sin embargo, para aplicaciones tales como soportes de catalizadores, adsorbentes o aplicaciones biomédicas, es necesaria la presencia de poros de menor tamaño. Recientemente, Li y col. han desarrollado un método de síntesis basado en el empleo de un agente supercrítico durante el espumado, en concreto tolueno, que permite obtener espumas derivadas de breas con una estructura jerárquica, formada principalmente por poros comprendidos entre 10 y 50 μm y otros en el rango de 100 a 250 μm . Mientras los poros de mayor tamaño se crean como consecuencia del

desprendimiento de los volátiles del precursor, los poros entre 10 y 50 μm se deben al agente supercrítico [26].

Otras alternativas propuestas actualmente son la impregnación de una espuma de poliuretano con una brea de mesofase (técnica de moldeo) [27], la adición de partículas de NaCl durante el espumado (técnica de réplica) [28] o la compactación de partículas de grafito exfoliado [29].

II. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Chen Y, Chen B-Z, Shi X-C, Xu H, Hu Y-J, Yuan Y, Shen N-B. *Preparation of pitch-based carbon foam using polyurethane foam template*. **Carbon**, 2007, 45(10):2132-4.
- [2] Kodama M, Yamashita J, Soneda Y, Hatori H, Kamegawa K. *Preparation and electrochemical characteristics of N-enriched carbon foam*. **Carbon**, 2007, 45(5):1105-7.
- [3] Tondi G, Fierro V, Pizzi A, Celzard A. *Tannin-based carbon foams*. **Carbon**, 2009, 47(6):1480-92.
- [4] Inagaki M, Morishita T, Kuno A, Kito T, Hirano M, Suwa T, Kusakawa K. *Carbon foams prepared from polyimide using urethane foam template*. **Carbon**, 2004, 42(3):497-502.
- [5] Gallego NC, Klett JW. *Carbon foams for thermal management*. **Carbon**, 2003, 41(7):1461-6.
- [6] Chen C, Kennel EB, Stiller AH, Stansberry PG, Zondlo JW. *Carbon foam derived from various precursors*. **Carbon**, 2006, 44(8):1535-43.
- [7] Calvo M, García R, Arenillas A, Suárez I, Moinelo SR. *Carbon foams from coals. A preliminary study*. **Fuel**, 2005, 84(17):2184-9.
- [8] Bruneton E, Tallaron C, Gras-Naulin N, Cosculluela A. *Evolution of the structure and mechanical behaviour of a carbon foam at very high temperatures*. **Carbon**, 2002, 40(11):1919-27.

- [9] Ford W. *Method of making cellular refractory thermal insulating material*. Patent US 3,121,050; 1964.
- [10] Stankiewicz EP. *Method for producing controlled aspect ratio reticulated carbon foam and the resultant foam*. Patent US 6,103,149; 2000.
- [11] Wang X, Zhong J, Wang Y, Yu M. *A study of the properties of carbon foam reinforced by clay*. **Carbon**, 2006, 44(8):1560-4.
- [12] Lei S, Guo Q, Shi J, Liu L. *Preparation of phenolic-based carbon foam with controllable pore structure and high compressive strength*. **Carbon**, 2010, 48(9):2644-6.
- [13] Klett JW, McMillan AD, Gallego NC, Walls CA. *The role of structure on the thermal properties of graphitic foams*. **Journal of Materials Science**, 2004, 39(11):3659-76.
- [14] Narasimman R, Prabhakaran K. *Preparation of low density carbon foams by foaming molten sucrose using an aluminium nitrate blowing agent*. **Carbon**, 2012, 50(5):1999-2009.
- [15] Tondi G, Fierro V, Pizzi A, Celzard A. *Erratum to 'Tannin-based carbon foam' [Carbon 47 (2009) 1480–1492]*. **Carbon**, 2009, 47(11):2761.
- [16] Mehta R, Anderson DP, Hager JW. *Graphitic open-celled carbon foams: processing and characterization*. **Carbon**, 2003, 41(11):2174-6.
- [17] Bonzom A, Crepau AP, Montard A-M. *Process for preparing pitch foams and products so produced*. Patent US 4,276,246; 1981.
- [18] He X, Tang Z, Zhu Y, Yang J. *Fabrication of carbon foams with low thermal conductivity using the protein foaming method*. **Materials Letters**, 2013, 94(0):55-7.
- [19] Kearns KM. *Process of preparing pitch foams*. Patent US 5,868,974; 1999.
- [20] Klett J, Hardy R, Romine E, Walls C, Burchell T. *High-thermal-conductivity, mesophase-pitch-derived carbon foams: effect of precursor on structure and properties*. **Carbon**, 2000, 38(7):953-73.

-
- [21] Tsyntsarski B, Petrova B, Budinova T, Petrov N, Krzesinska M, Pusz S, Majewska J, Tzvetkov P. *Carbon foam derived from pitches modified with mineral acids by a low pressure foaming process*. **Carbon**, 2010, 48(12):3523-30.
- [22] Stiller AH, Stansberry PG, Zondlo JW. *Method of making a carbon foam material and resultant product*. Patent US 5,888,469; 1999.
- [23] Rogers Darren K. *Cellular coal products and processes*. Patent US 6,749,652; 2009.
- [24] Rogers Darren K, Plucinski Janusz W, Handley Randy A. *Preparation and graphitization of high-performance carbon foams from coal*. En Proceedings Carbon '01: an international conference on carbon, 15-19 July, 2001. Lexington, Kentucky: American Carbon Society.
- [25] Calvo M, García R, Moineiro SR. *Carbon foams from different coals*. **Energy & Fuels**, 2008, 22(5):3376-83.
- [26] Li J, Wang C, Cheng G, Wang Y-L, Zhan L, Qiao W-M, Ling L-C. *Preparation of carbon foams with supercritical toluene*. **Journal of Porous Materials**, 2010, 17(6):685-91.
- [27] Yadav A, Kumar R, Bhatia G, Verma GL. *Development of mesophase pitch derived high thermal conductivity graphite foam using a template method*. **Carbon**, 2011, 49(11):3622-30.
- [28] Prieto R, Louis E, Molina JM. *Fabrication of mesophase pitch-derived open-pore carbon foams by replication processing*. **Carbon**, 2012, 50(5):1904-12.
- [29] Inagaki M, Kang F, Toyoda M, Konno H. *Carbon Foams*. In: Inagaki M, et al. (Eds.), *Advanced Materials Science and Engineering of Carbon*; Boston, Butterworth-Heinemann 2014: 189-214.

OBJETIVOS

OBJETIVOS

De acuerdo con todo lo expuesto anteriormente, el **objetivo general** de este trabajo es el desarrollo de espumas de carbono con un alto interés tecnológico, mediante el empleo de diversos tratamientos como el dopado y la activación, utilizando carbones bituminosos como precursores de bajo coste. Para alcanzar este objetivo general se plantean como **objetivos específicos**:

- Evaluar la influencia de las propiedades del carbón bituminoso (precursor de la espuma) y de la presión inicial en el proceso de espumado, sobre el orden estructural alcanzado en las espumas grafiticas.
- Sintetizar espumas de carbono dopadas con boro con un alto grado de grafitización. Se estudiará el efecto del precursor de boro, así como de su concentración inicial, sobre las propiedades estructurales de las espumas obtenidas, prestando especial atención a la distribución del boro dentro de la estructura carbonosa.
- Preparar espumas grafiticas dopadas con fósforo empleando diferentes estrategias. Para ello, en primer lugar, se modificará la química superficial de las espumas a través de varios tratamientos de oxidación, que permitan anclar el fósforo a la estructura carbonosa, y, posteriormente, se realizará una impregnación con dos compuestos de fósforo.
- Evaluar la resistencia a la oxidación de las espumas de carbono dopadas con boro y fósforo. Se pretende obtener materiales con una alta tolerancia térmica en condiciones oxidativas.
- Investigar el comportamiento electroquímico, como ánodos en baterías de ión-litio, de algunas de las espumas preparadas en este trabajo. Se analizará

en detalle el efecto que ejerce la presencia del boro en las espumas sobre los parámetros electroquímicos.

- Desarrollar un procedimiento que permita obtener espumas de carbono, a partir de carbones, con una porosidad bimodal, macro y microporosa. La preparación de estas espumas activadas se realizará mediante una activación química con ZnCl_2 o KOH . En el proceso están involucrados un gran número de factores, que se evaluarán a fin de optimizar las propiedades texturales finales de las espumas. Asimismo, se estudiarán los efectos de la activación física con CO_2 .
- Evaluar la capacidad de adsorción selectiva de CO_2 de las espumas de carbono activadas.

CAPÍTULO 1: Espumas con alto grado de orden estructural

CAPÍTULO 1. ESPUMAS DE CARBONO CON ALTO GRADO DE ORDEN ESTRUCTURAL

1. INTRODUCCIÓN

1.1. SISTEMAS DE ALMACENAMIENTO DE ENERGÍA

En la actualidad, el 90% del suministro energético mundial procede del uso de fuentes de energía no renovables. El vertiginoso crecimiento de la demanda energética, unido al agotamiento de las reservas de combustibles fósiles, hace que este modelo energético sea insostenible a medio y largo plazo. Además, otro aspecto preocupante es el gran impacto ambiental ocasionado por la emisión de los gases derivados de su combustión, especialmente el CO₂. El nivel de este gas en la atmósfera se ha incrementado de manera dramática en los últimos 30 años, siendo la principal causa del calentamiento global [1]. En este contexto, el aprovechamiento de la energía producida y la búsqueda de energías alternativas más limpias han adquirido, en las últimas décadas, una gran relevancia a nivel mundial. Concretamente, y según la Directiva 2009/28/CE, en el año 2020, los estados miembro de la Unión Europea deben alcanzar el objetivo 20/20/20, consistente en mejorar la eficiencia energética un 20%, conseguir una contribución de las energías renovables del 20% y reducir un 20% las emisiones de gases de efecto invernadero [2].

Debido a su carácter discontinuo, las plantas de energía renovable requieren sistemas de almacenamiento de energía eficientes, que permitan acumular el exceso de energía cuando las condiciones son favorables (sol, viento, etc.) y suministrarla en aquellos momentos en los que la fuente no está activa. Por tanto, para alcanzar un marco de energía sostenible, basado en energías limpias, se está

Llevando a cabo una gran investigación en el desarrollo de tecnologías avanzadas de almacenamiento de energía.

En la actualidad, los diferentes dispositivos de almacenamiento existentes permiten acumular la energía eléctrica indirectamente, en forma de energía cinética (volantes de inercia), energía potencial (compresores de aire) o energía química (baterías, pilas de combustible); o directamente, en campos magnéticos (SMES, “*superconducting magnetic energy storage*”) o en campos eléctricos (supercondensadores) [3].

Por otro lado, los motores de combustión interna son los principales responsables del consumo de petróleo y de la mala calidad del aire en las áreas urbanas (contaminación urbana), por lo que otro de los objetivos marcados para los próximos años es sustituir los motores de combustión interna por motores eléctricos. En este sector, la implantación de baterías como fuente de energía, en vehículos híbridos (HEV), híbridos *plug-in* (PHE) o totalmente eléctricos (EV), surge como la opción más viable a corto y medio plazo. Esta tecnología, además de reducir el impacto ambiental, permite nivelar la demanda de energía, puesto que la recarga de las baterías se realizaría comúnmente por la noche cuando el consumo en la red es menor.

1.2. BATERIAS

Las baterías basan su funcionamiento en el desarrollo de reacciones electroquímicas, acumulando la energía eléctrica en forma de energía química. Una batería puede estar constituida por una o varias celdas electroquímicas, conectadas en serie o paralelo. Cada celda está constituida por dos electrodos, un cátodo (electrodo positivo) y un ánodo (electrodo negativo), en los cuales tienen lugar las reacciones de reducción y oxidación, respectivamente. Ambos electrodos están inmersos en una solución electrolítica, cuya función es facilitar la conducción

iónica, mientras que la transferencia electrónica se produce a través de un circuito externo.

Las baterías se clasifican en primarias, si la reacción electroquímica es irreversible, y secundarias, si el proceso químico puede ser invertido aplicando de nuevo corriente eléctrica. Al primer grupo pertenecen las pilas convencionales y las alcalinas, las cuales una vez agotadas se desechan. Actualmente se utilizan en multitud de aparatos, como pueden ser juguetes, implantes médicos o vehículos. Sin embargo, para su empleo como sistemas de almacenamiento de energía en aplicaciones estacionarias y móviles, no cabe duda de que las baterías recargables presentan unas características más adecuadas. Dentro del grupo de baterías recargables se encuentran las baterías plomo-ácido, las recargables alcalinas (con electrolito alcalino), las baterías ión-litio y las baterías recargables avanzadas.

La densidad de energía gravimétrica o energía específica ($W \text{ h kg}^{-1}$) que una batería es capaz de generar es función del potencial de la pila (V) y de la capacidad específica (cantidad de carga suministrada por unidad de masa) ($A \text{ h kg}^{-1}$), ambos ligados a la química del sistema.

El litio es un elemento que posee un elevado poder reductor y una baja densidad, propiedades que lo convierten en un excelente material anódico, con una capacidad específica teórica de 3860 mA h g^{-1} (frente a otros elementos, como el zinc, 820 mA h g^{-1} , o el plomo, 260 mA h g^{-1}). Además, cuando este elemento se combina con elementos fuertemente oxidantes (V_2O_5 , MnO_2 , $LiNiO_2$, $LiCoO_2$), en las celdas se pueden alcanzar voltajes de hasta 4 V , aproximadamente más del doble que en otro tipo de baterías. De este modo, en la **Figura 5**, se puede observar como las baterías de litio presentan una mayor densidad de energía frente a otras baterías más tradicionales, como pueden ser las baterías Pb-ácido, Ni-Cd y Ni-MH. No obstante, debido a los graves problemas de seguridad que presentan tras varios ciclos de carga-descarga, su empleo se limita al campo de las baterías primarias. Concretamente, durante el proceso de carga se produce un crecimiento dendrítico

de cristales de litio, los cuales, tras sucesivos ciclados, pueden perforar el separador y alcanzar el cátodo, provocando un cortocircuito en la celda y pudiendo originar, incluso, una explosión. Ante la necesidad de sustituir el litio metálico por un material más seguro, surgieron las baterías ión-litio.

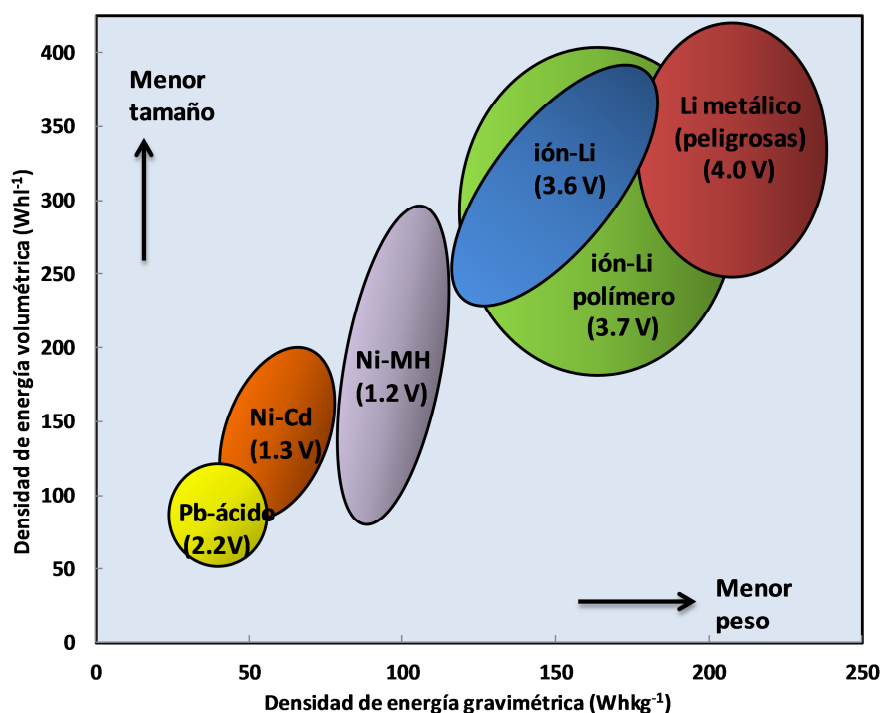


Figura 5. Comparación entre diferentes tipos de baterías, en términos de voltaje y densidades de energía gravimétrica y volumétrica [4].

Aunque la capacidad del Li para formar compuestos de intercalación era ampliamente conocida y anteriormente ya se empleaban compuestos de intercalación como materiales catódicos, no fue hasta la década de los 80 cuando surgió la idea de sustituir el ánodo de litio por un compuesto de inserción como material anódico, introduciendo de este modo, el concepto de batería “*rocking chair*” o mecedora [4].

La primera generación de baterías ión-litio fue comercializada por *Sony Corporation* en 1991, empleando como compuesto de inserción anódico un material carbonoso y LiCoO_2 como material catódico [4]. Las baterías ión-litio permiten alcanzar un voltaje nominal de 3.6 V y densidades específicas de $\sim 120\text{-}150 \text{ W h kg}^{-1}$, superando ampliamente los valores que pueden acumular otro tipo de baterías recargables más tradicionales, y, hoy por hoy, se han convertido en los acumuladores de energía más empleados para aplicaciones de baja y media potencia (**Figura 5**). Además, teniendo en cuenta los grandes avances que se han llevado a cabo, se está apostando cada vez más por esta tecnología para optimizar el rendimiento de los motores de combustión y reducir las emisiones de CO_2 . Concretamente, una de las últimas novedades en el panorama de los vehículos recargables en una toma de corriente o *plug-in* (PHEV) es el modelo *Nissan Leaf* [5]. Este modelo, que funciona con baterías ión-litio, es capaz de alcanzar los 145 km h^{-1} , posee una autonomía de 175 km y alcanza el 80% de recarga en tan sólo 30 minutos en una toma de corriente continua.

No obstante, para poder cubrir el mercado de los vehículos eléctricos y el sector de las energías renovables, todavía es necesario desarrollar baterías más seguras y con mayores prestaciones energéticas a un menor coste. Es por ello que, en la actualidad, las líneas de investigación dentro de este campo se centran en encontrar nuevos materiales que permitan rebajar la relación densidad de energía/potencia y aumentar el tiempo de vida (autonomía) y la seguridad de las mismas.

1.3. BATERÍAS IÓN-LITIO.

El funcionamiento de las baterías ión-litio se basa en procesos de inserción-desinserción de iones Li^+ en la estructura de los electrodos. En la **Figura 6**, se muestra esquemáticamente el funcionamiento de una batería ión-litio convencional. Durante la carga, se suministra energía en forma de corriente eléctrica, estableciéndose un flujo de iones Li^+ del cátodo al ánodo a través del

electrolito, al mismo tiempo que los e^- fluyen por el circuito externo en el mismo sentido. Consecuentemente, el electrodo negativo se hace más negativo y el positivo más positivo, aumentando la diferencia de potencial entre los electrodos y, por tanto, el voltaje de la celda. Durante la descarga, tiene lugar de forma espontánea el proceso opuesto, liberándose la energía acumulada en el sistema.

El potencial de la celda queda definido por la diferencia de potencial entre los compuestos de intercalación. En consecuencia, como electrodos positivos se buscan materiales de elevada energía de potencial de intercalación respecto al Li, y como electrodos negativos materiales de baja energía potencial de intercalación frente al par Li^+/Li .

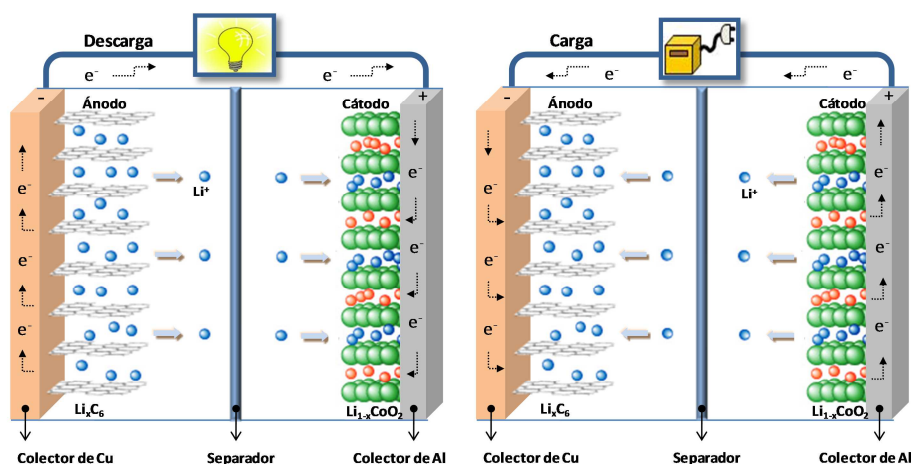


Figura 6. Esquema del funcionamiento de una batería ión-litio convencional.

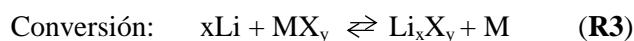
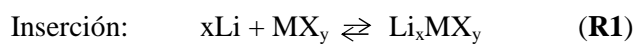
Otros fenómenos que pueden acompañar a los procesos de inserción-desinserción de iones Li^+ son: la descomposición del disolvente, la cointercalación del disolvente solvatado en los electrodos y la pasivación de la superficie del electrodo. En conclusión, el rendimiento de la batería dependerá estrechamente de las propiedades del electrolito y de los materiales empleados en la fabricación de los electrodos.

Habitualmente el electrolito más empleado suele ser una disolución de una sal de litio (LiPF_6 o LiClO_4) en un disolvente orgánico o una mezcla de disolventes orgánicos. Entre los disolventes más empleados, debido a su baja viscosidad, buena conductividad iónica y alta estabilidad en una amplia ventana de potencial, se hallan los carbonatos alquílicos cíclicos (carbonato de etileno, EC) o acíclicos (carbonato de dimetilo, DMC; carbonato de dietilo, DEC). No obstante, estos disolventes son inflamables y el compuesto LiPF_6 puede sufrir procesos de descomposición a lo largo de la vida de la batería, lo que hace necesaria la búsqueda de electrolitos más seguros. Algunas de las alternativas que han surgido en las últimas décadas son el empleo de aditivos en electrolitos orgánicos, los electrolitos basados en líquidos iónicos, en polímeros o en sólidos inorgánicos y los electrolitos híbridos, compuestos por mezclas de varios tipos de electrolitos [6, 7].

Entre los materiales estudiados como cátodos en baterías ión-litio se encuentran: óxidos mixtos con estructura laminar (LiMO_2 , siendo $M = \text{Co, Ni, Fe, V}$ o Cr), óxidos mixtos con estructura tipo espinela (LiMn_2O_4), espinelas sustituidas ($\text{LiM}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$, siendo $M = \text{Al, Cr, Fe, Co, Ni}$ o Cu) y, más recientemente, los fosfatos de Fe con estructura tipo olivino (LiFePO_4) [7, 8]. Aunque los óxidos mixtos son los materiales empleados con mayor éxito en las baterías comerciales, los compuestos polianiónicos son los que están atrayendo más interés en la actualidad, debido a su elevada estabilidad, bajo coste y baja toxicidad. La principal limitación del LiFePO_4 es su baja conductividad; no obstante, la incorporación de diversos aditivos, como carbones conductores, o el dopado con metales ($\text{Li}_{1-x}\text{M}_x\text{FePO}_4$, siendo $M = \text{Mg, Al, Ti, Nb}$ o W) ha conseguido elevar su conductividad [8]. Además, el empleo de estructuras a escala nanométrica (80-50 nm) también ha permitido mejorar sus propiedades electroquímicas, alcanzándose buenos rendimientos a altos valores de densidad de corriente [9]. Por todo ello, los fosfatos de Fe se presentan como la mejor opción de futuro para baterías de alta densidad y potencia [10].

En cuanto a los materiales anódicos, estos pueden dividirse en dos grupos de acuerdo con su composición: materiales no carbonosos y materiales carbonosos.

Los materiales carbonosos han sido los compuestos de intercalación más ampliamente utilizados como ánodos en las baterías de ión-litio, debido a su bajo coste, excelente ciclabilidad y seguridad. Sin embargo, la búsqueda de baterías con mayores prestaciones energéticas ha motivado el desarrollo de materiales alternativos. Dentro del grupo de materiales inorgánicos destacan los óxidos, oxisales, nitruros y sulfuros de metales de transición (M_xX_y , siendo $M = \text{Ti, Co, Ni, Cu o Fe}$, y $X = \text{O, (no-metal)O, N o S}$) y las aleaciones metálicas de Li. En muchos de estos casos, el litio no reacciona a través de los procesos clásicos de inserción-desinserción, sino a través de procesos de conversión o mediante la formación de aleaciones, respectivamente (Reacciones **R1**, **R2** y **R3**). Aunque algunos de estos materiales son capaces de suministrar elevadas capacidades ($> 700 \text{ mA h g}^{-1}$), todavía es necesario avanzar en su desarrollo, para optimizar su rendimiento [1].

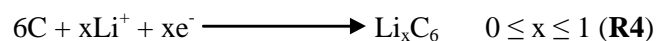


A continuación, se analizará de forma más detallada el proceso de intercalación en los materiales de carbono, por ser el que tiene lugar en el sistema empleado en la presente tesis doctoral.

1.3.1. Materiales de carbono: ánodos en baterías ión-litio

Los diferentes materiales de carbono estudiados se pueden agrupar en dos clases: (i) carbones grafiticos, grafitos naturales o sintéticos obtenidos mediante la grafitización de un precursor grafitizable (*soft carbon*); y (ii) carbones amorfos o desordenados, los cuales pueden ser obtenidos a partir de la carbonización tanto de carbones grafitizables (*soft carbons*) como no grafitizables (*hard carbons*).

En los materiales de carbono con alto grado de orden estructural, el mecanismo de inserción de los iones Li^+ transcurre a través de la formación de compuestos de intercalación (GICs). De este modo, la intercalación del Li en el grafito se puede describir mediante la siguiente reacción (R4).



Durante el proceso de carga, se han identificado varios *plateaus* en el intervalo de 0.2 a 0.05 V, correspondientes a la transición de fase entre los distintos compuestos de intercalación (**Figura 7**). La máxima intercalación se alcanza en el estado I, el cual implica a un átomo de Li por cada hexágono de átomos de carbono (LiC_6) y corresponde a una capacidad máxima teórica de 372 mA h g^{-1} . Sin embargo, debido a la extensión finita de la red cristalina y a la presencia de imperfecciones y/o defectos, los valores de capacidad obtenidos experimentalmente son inferiores al valor teórico y oscilan en torno a 310 mA h g^{-1} [11].

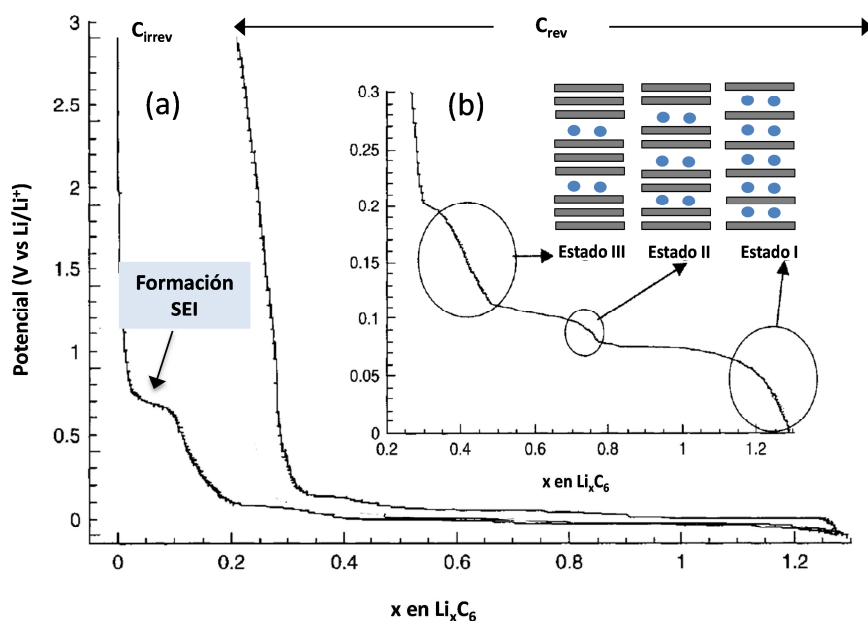


Figura 7. (a) 1^{er} ciclo de carga-descarga de un grafito. (b) Etapas de intercalación del litio en el grafito [12].

Por otro lado, a 0.8 V aparece otro *plateau* originado por la descomposición del electrolito, y que da lugar a la formación de una capa pasivante en la superficie del electrodo, (*Solid Electrolyte Interphase*, SEI). La formación de esta capa, permeable al paso de los iones Li^+ , permite mantener la estabilidad del proceso de intercalación, ya que previene la sucesiva descomposición del electrolito y la intercalación de otros componentes electrolíticos. Los iones solvatados o las moléculas de disolvente, por ejemplo, poseen elevados tamaños, por lo que su intercalación puede producir una expansión en la estructura carbonosa y, con ello, la exfoliación del material. Por contra, esta capa es la responsable de que, durante el primer ciclo de carga, se consuma litio de forma irreversible. La diferencia de capacidad entre la primera carga y la descarga se denomina capacidad irreversible (C_{irr}). Diversos autores han demostrado que la estructura superficial, la morfología

de las partículas y el área superficial (más específicamente, el área superficial activa) son parámetros determinantes en la formación de la SEI y de la C_{irr} [13].

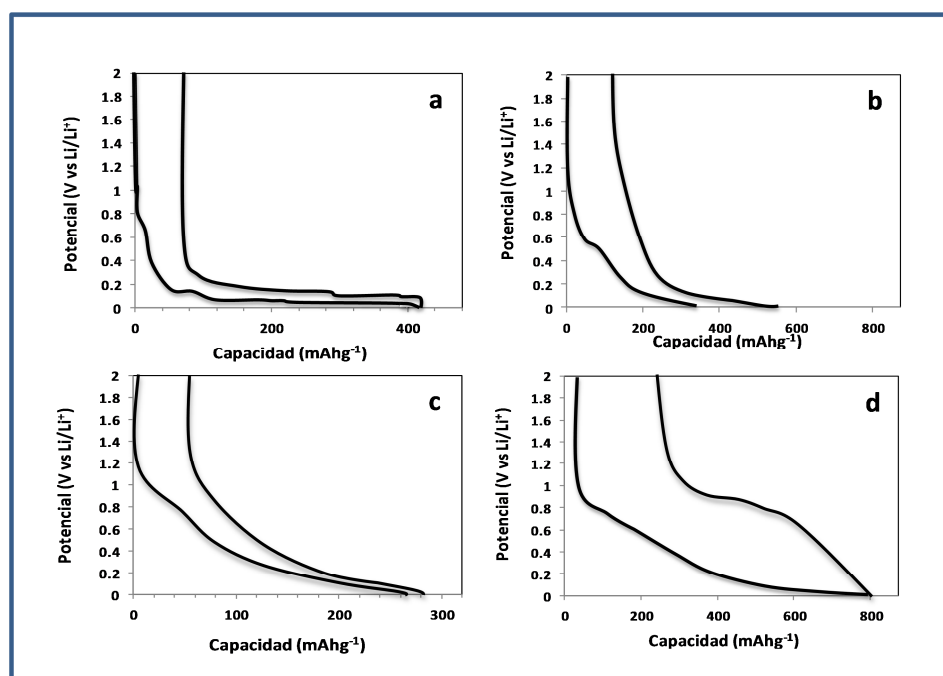


Figura 8. 1^{er} ciclo de carga/descarga de: (a) un grafito, (b) un carbón derivado de un precursor no grafitizable (*hard carbon*), (c) un coque y (d) un precursor grafitizable (*soft carbon*) tratado a baja temperatura (< 1000 °C) [14].

En el caso de los carbones desordenados, las curvas de potencial frente a la capacidad no muestran el perfil de intercalación típico de los carbones gráficos, lo que indica la existencia de mecanismos de inserción adicionales a la intercalación (**Figura 8**). Entre los sitios activos propuestos para la inserción del Li^+ se encuentran: i) posiciones superficiales de transferencia de carga (por ejemplo, átomos de H); ii) intersticios entre apilamientos gráficos; iii) lugares de intercalación gráfica; iv) microporos, y v) defectos atómicos. Que exista uno u otro proceso de inserción dependerá de la naturaleza del precursor y de sus propiedades estructurales y texturales [14]. Aunque algunos de estos carbones

pueden presentar elevadas capacidades iniciales, estos valores disminuyen rápidamente en el segundo ciclo de carga, lo que sugiere que parte del litio queda atrapado de forma irreversible en la estructura carbonosa. Por tanto, los carbones grafíticos son los materiales carbonosos más empleados, debido a su mayor ciclabilidad, y, en consecuencia, son muchas las investigaciones que se llevan cabo con el fin de optimizar sus propiedades electroquímicas. Algunas de las metodologías evaluadas incluyen tratamientos de oxidación superficial, deposición de metales y óxidos metálicos, incorporación de elementos no metálicos, empleo de recubrimientos poliméricos o la utilización de materiales de carbono con distinta morfología, tales como, grafitos expandidos, nanotubos, nanofibras, grafenos, microsferas o composites [15].

1.4. MATERIALES DE CARBONO GRAFÍTICOS

1.4.1. Estructura

La unidad estructural básica de los materiales grafíticos se denomina grafeno y está constituida por una red hexagonal plana de átomos de carbono en estados de hibridación sp^2 . Se consideran materiales de carbono grafíticos aquellos formados por una red cristalina tridimensional, consistente en un sistema de capas de grafeno dispuestas paralelamente entre sí en la dirección del eje z. El apilamiento de las capas de grafeno puede dar origen a dos tipos de empaquetamiento: (i) grafito hexagonal tipo Bernal (ABAB), que es el más común y estable y en el cual los átomos de la primera y la tercera capa coinciden en las mismas posiciones, y (ii) grafito tipo romboédrico (ABCABC), en el que los átomos de la tercera capa se encuentran desplazados respecto de las dos anteriores (**Figura 9**). La distancia interplanar entre los planos de grafeno para el monocristal de grafito es de 0.3354 nm. Sin embargo, en los materiales grafíticos, este valor puede verse incrementado por la presencia de imperfecciones en la estructura

cristalina, tales como vacantes atómicas en la red, defectos de empaquetamiento, heteroátomos, etc.

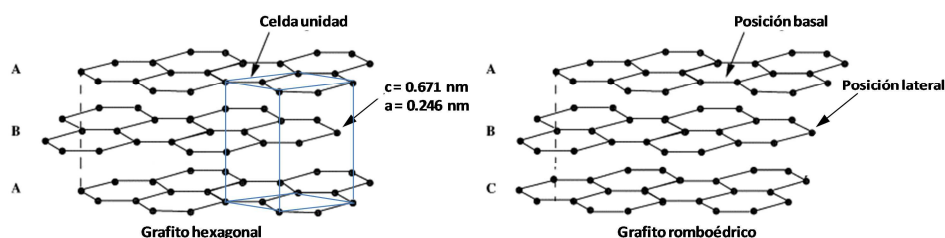


Figura 9. Representación esquemática de la estructura de los grafitos hexagonal y romboédrico y de las posiciones basales y prismáticas (o laterales) en las capas de grafeno.

Debido a su peculiar estructura laminar, el grafito posee un elevado grado de anisotropía, por lo que algunas de sus propiedades varían considerablemente dependiendo de si estas son medidas a lo largo del plano basal (xy) o del plano perpendicular a este (z). A modo de ejemplo, la conductividad eléctrica en la dirección paralela al plano basal es 100 veces mayor que en el plano perpendicular [16]. No obstante, existen algunos grafitos isótropos cuyas propiedades se mantienen constantes con independencia de la dirección en que se midan.

Desde un punto de vista estructural los átomos de carbono pueden localizarse en dos tipos de posiciones: (i) en los planos basales, dispuestos en las láminas de carbono (*basal plane sites*), y (ii) en los planos prismáticos o posiciones terminales de los planos basales (*edge sites*). Si bien los átomos de carbono dispuestos en los planos basales poseen bastante estabilidad, aquellos localizados en los bordes de las láminas son considerados centros activos químicos/electroquímicos. Por tanto, en los materiales gráfiticos, las propiedades químicas y electroquímicas estarán determinadas por la fracción relativa de estos centros activos [17].

1.4.2. Síntesis: carbonización y grafitización

Una de las principales rutas de síntesis empleadas en la obtención de materiales grafiticos consiste en someter a un tratamiento térmico a elevada temperatura a un precursor grafitizable.

La transformación de un sólido orgánico que contiene carbono no grafitico en un material grafitico tiene lugar, básicamente, en dos etapas [18]:

- i) Obtención de un material grafitizable: para ello el precursor orgánico se somete a un tratamiento térmico entre 1000 - 1300 °C, bajo atmósfera inerte, que se conoce como carbonización o pirólisis. En esta etapa, el precursor se enriquece en carbono, como consecuencia de la pérdida de componentes volátiles y de la formación de hidrocarburos policíclicos de elevado peso molecular. El carbonizado resultante está constituido por láminas aromáticas, denominadas unidades estructurales básicas (BSU), que se disponen más o menos equidistantes, pero con una orientación aleatoria, conocida como estructura turboestrática.
- ii) Grafitización: transformación, en fase sólida, del carbonizado en un material grafitico, mediante un calentamiento a elevada temperatura. Durante este tratamiento se produce una pérdida de masa debida a la eliminación de especies químicas en posiciones intersticiales y a la eliminación de enlaces entrecruzados entre las BSU. Estos sucesos permiten la difusión de las láminas aromáticas y el crecimiento lateral de las mismas (**Figura 10**).

Como resultado de estos procesos, se logra eliminar defectos en las láminas y mejorar el ordenamiento bi- y tridimensional (aumenta el número de láminas apiladas). El grado de grafitización (o de orden estructural alcanzado) dependerá de la estructura del carbonizado, así como de las condiciones experimentales del tratamiento, tales como temperatura y tiempo de permanencia.

Por lo general, son necesarias temperaturas próximas a los 3000 °C. Sin embargo, este proceso de grafitización puede catalizarse con la presencia de metales o la aplicación de presión, lo que permite disminuir la temperatura del tratamiento, reduciendo tanto el coste, como el tiempo de preparación de los materiales gráfiticos [19].

Además de la grafitización, otros procedimientos empleados en la síntesis de materiales gráfiticos son la deposición química en fase vapor (CVD) de hidrocarburos a altas temperaturas y la descomposición de carburos térmicamente inestables.

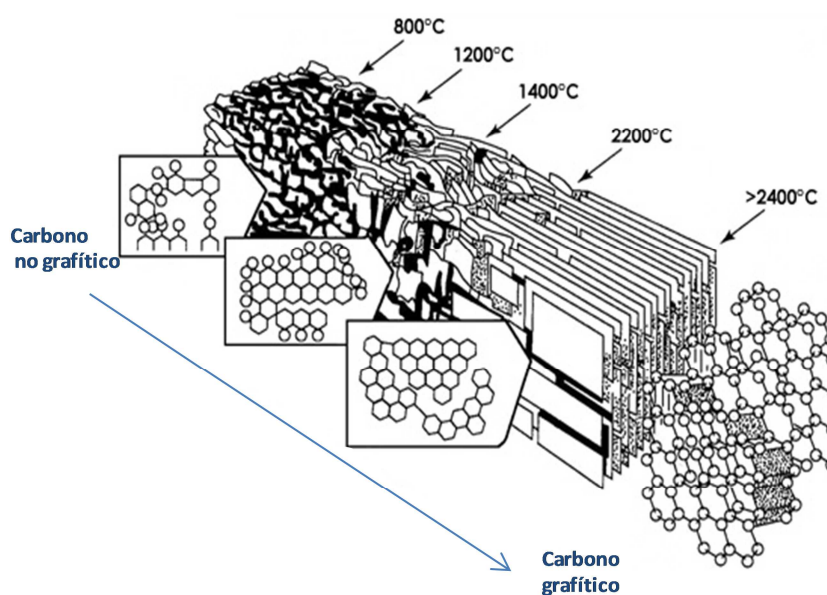


Figura 10. Modelo de formación de la estructura gráfitica.

1.4.2.1 Efecto del boro sobre la grafitización

De entre la gran variedad de elementos químicos que pueden catalizar la grafitización, el B posee la capacidad única de sustituir a los átomos de carbono dentro de la estructura gráfica.

En su capa de valencia, el B posee tres electrones, por lo que, habitualmente, se encuentra en estado de hibridación sp^2 , exactamente igual que los átomos de carbono en el grafito, con la única diferencia de que el orbital p libre se encuentra vacío. Esta cualidad, unida a su pequeño tamaño, le permite ocupar algunas posiciones en la estructura gráfica. La sustitución va acompañada de una expansión de la red en el plano basal, como consecuencia de la mayor longitud del enlace C-B (1.47 Å) [20]. Además, la expansión del eje y produce una contracción de Poisson en la dirección normal, disminuyendo, de este modo, la distancia entre los planos [21]. Otra posibilidad barajada es la contracción del espaciado entre los planos, debido a la disminución de las fuerzas de repulsión entre los planos de grafeno, como consecuencia de la menor densidad electrónica en la nube Π [22]. Adicionalmente, también aumenta el carácter electrófilo de los átomos adyacentes al B, facilitando, de este modo, la atracción de las láminas.

En este sentido, diversos estudios han demostrado como la incorporación del B en la estructura carbonosa da lugar a una disminución del espaciado entre láminas (d_{002}) y a un aumento en la extensión de dichas láminas en el plano basal (L_a) y, como consecuencia, a la afirmación de que el B favorece el proceso de grafitización. Por otra parte, además de las posiciones sustitucionales, el B también puede ocupar posiciones intersticiales, lo que conduce a un aumento del parámetro d_{002} , aunque sin modificar el parámetro L_a .

Las diferentes técnicas empleadas para obtener materiales carbonosos dopados con B son: (i) tratamiento térmico a alta temperatura de grafitos o carbonos grafitizables con B elemental, B_2O_3 o BC_4 ; (ii) deposición química en fase vapor

(CVD), a partir de mezclas de hidrocarburos (metano, propano) y compuestos de B gaseosos, como BCl_3 ; y (iii) co-pirólisis de un precursor carbonoso junto con un compuesto de B, como, por ejemplo, los complejos piridín-borano, 9-cloroborofluoreno, trimetilamina-borano o piperazina-borano [23-25].

Lowell fue pionero en demostrar que el B podía ocupar posiciones sustitucionales en la estructura gráfica. Sus investigaciones, basadas en el calentamiento de copos de grafito y B_4C , concluyeron que la máxima solubilidad del B en la estructura carbonosa era de un 2.35% a 2350 °C, aunque, tal y como ha sido puesto de manifiesto en estudios posteriores, la retención del boro en la estructura dependerá de un gran número de variables, como pueden ser los precursores de B y C y las condiciones experimentales del proceso de dopado [26]. De este modo, técnicas basadas en procesos de no equilibrio, como CVD, han permitido obtener carbones dopados en mayor concentración, aunque una gran parte de este boro se concentra en depósitos de B elemental y B_4C [27]. Otras desventajas de esta técnica son la escasa velocidad de deposición y la falta de control en la estructura final del material carbonoso [28].

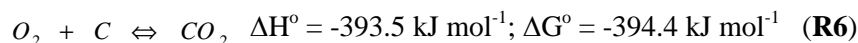
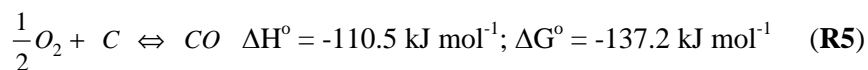
Además del efecto catalítico sobre la grafitización, la incorporación de átomos de B al sustrato carbonoso modifica su estructura electrónica aportando interesantes efectos sobre las propiedades químicas, eléctricas y térmicas de los carbones dopados.

1.5. OXIDACIÓN DE LOS MATERIALES DE CARBONO

El fenómeno de oxidación térmica tiene una gran importancia tecnológica, ya que cada vez se necesitan materiales capaces de soportar unas condiciones más extremas.

Algunos materiales de carbono, tales como las fibras de carbono, las espumas de carbono y los composites C/C, poseen excelentes cualidades para su uso en aplicaciones estructurales, ya que, además de ser ligeros, muestran una alta

conductividad térmica y una buena resistencia química a elevadas temperaturas en atmósfera inerte. Sin embargo, hoy en día, se encuentran en un número limitado de aplicaciones comerciales. El principal obstáculo que encuentran para su implantación es su elevada reactividad frente al oxígeno, ya que, tal y como muestran las reacciones **R5** y **R6**, la gasificación del carbono es un proceso exotérmico y termodinámicamente favorable [29, 30]. Por tanto, cuando los materiales de carbono son sometidos a altas temperaturas y a atmósferas oxidantes (O_2 , H_2O , CO_2 ,...), se produce un deterioro de su estructura y, consecuentemente, de sus propiedades.



El mecanismo de oxidación en los materiales de carbono se inicia con la adsorción superficial del oxígeno, continúa con la reacción entre el oxígeno y el carbono y finaliza con la posterior desorción de los óxidos de carbono. En concreto, la quimisorción del oxígeno comienza en determinados sitios activos del material carbonoso, como son los bordes de las láminas y los defectos estructurales, tales como vacantes y dislocaciones. Consecuentemente, tanto el área superficial como el grado de ordenamiento estructural son parámetros que influyen sobre la velocidad de oxidación y la temperatura inicial de gasificación.

El estudio termogravimétrico realizado sobre diversos negros de carbono demostró la existencia de una relación lineal entre la temperatura a la que se produce una pérdida de masa del 15% y el área superficial activa [17]. Por otro lado, uno de los primeros estudios realizados acerca de la influencia que tiene el número de centros activos en la oxidación de los materiales de carbono fue el realizado por Radovic y col. [31]. En este trabajo, se halló que las muestras con

mayor estabilidad térmica eran aquellas en las que se detectaba la presencia del pico (110) a $2\theta = 43^\circ$, en el espectro de DRX. Honda y col. [17], mediante análisis térmico diferencial, estudiaron la influencia de los parámetros d_{002} y L_c sobre la temperatura a la que se produce una mayor pérdida de masa (T_m). Las tendencias que hallaron sostienen la hipótesis de que la disminución de las posiciones activas conlleva una menor velocidad de oxidación, así como una mayor T_m . Es por ello que los carbones cristalinos presentan una mayor resistencia frente a la oxidación que la de los carbones amorfos.

La oxidación del grafito en presencia de O_2 molecular comienza por encima de 350-400 °C. Por debajo de 700 °C, el O_2 se fija exclusivamente en las posiciones no basales, donde existen enlaces sp^2 no saturados o distorsionados, y, cuando la temperatura llega al intervalo de 700-875 °C, la oxidación comienza en las posiciones basales [32].

1.5.1. Métodos de protección frente a la oxidación

Considerando la extrema importancia que tiene el fenómeno de oxidación térmica en el campo de las aplicaciones estructurales y la elevada reactividad de los materiales de carbono frente al oxígeno, desde comienzos de los años 80 se ha llevado a cabo una gran labor de investigación en el desarrollo de sistemas de protección frente a la oxidación (OPS, *Oxidation Protection Systems*). Las principales estrategias empleadas para prevenir la oxidación de los materiales de carbono se agrupan en dos categorías: (i) recubrimiento de la superficie carbonosa con una barrera impermeable al oxígeno, y (ii) envenenamiento de los centros activos [33, 34].

El primero de los procedimientos consiste en recubrir el material con diferentes especies (iridio, fosfatos, compuestos de B o Si, etc.) que impidan la difusión del oxígeno hacia su superficie. De entre ellas, el empleo de recubrimientos cerámicos es una de las técnicas que permite alcanzar temperaturas más elevadas,

obteniéndose los resultados más prometedores a través del uso de carburos y boruros (SiC, BN, Si-B, etc.) [35]. Los recubrimientos suelen obtenerse mediante deposición química en fase vapor (CVD), infiltración química en fase vapor (CVI) o impregnación en fase líquida seguida de carbonización (LPIC) [35, 36]. Sin embargo, uno de los principales inconvenientes que presenta el empleo de los recubrimientos, es la aparición de grietas o fisuras tras una largo tiempo de exposición, o después de sucesivos ciclos de temperatura. Ello es debido a los diferentes coeficientes de expansión térmica que poseen el material de carbono y el recubrimiento.

El segundo de los métodos, se basa en la incorporación de ciertos heteroátomos, tales como boro, fósforo o halógenos. En este caso, la interacción del oxígeno con el material de carbono se modifica, proporcionando una resistencia intrínseca al material.

1.5.1.1. Dopado con heteroátomos

Las reacciones de oxidación/gasificación se consideran de tipo electrófilo, en las que los átomos de oxígeno aceptan electrones de los átomos con los que van a reaccionar. Por este motivo la capacidad para donar electrones puede considerarse como una medida de su reactividad oxidativa [37]. Cuando los átomos de carbono situados en centros activos se coordinan o sustituyen por otros menos reactivos, se modifica la interacción del oxígeno con el material de carbono, aumentando de este modo su resistencia a la oxidación.

En este contexto, diversos trabajos han demostrado que la presencia del P y/o Cl es capaz de bloquear los centros activos a través de la formación de enlaces covalentes con los átomos de carbono. Así, por ejemplo, Labruquère y col. encontraron que el tratamiento con H_3PO_4 , de diversas fibras y composites C/C, permitía aumentar su estabilidad térmica hasta una temperatura de 950 °C [38]. Varios estudios señalan como los responsables del envenenamiento de los centros

activos, la formación de enlaces C-P y C-O-P [39, 40]. Sin embargo, y a pesar del esfuerzo realizado hasta el momento por identificar el tipo de enlace formado, aún quedan aspectos relativos a la posición que ocupan en la estructura carbonosa que no están claros, ya que existen resultados contradictorios [22].

El principal inconveniente de este OPS es que las especies que bloquean los centros activos tienden a desorberse al aumentar la temperatura hasta alrededor de 800 o 900 °C, por lo que, para exposiciones largas a elevadas temperaturas, es conveniente la presencia de sustancias capaces de cubrir la superficie y las cavidades de los materiales carbonosos, que impidan la difusión del oxígeno. En este sentido, el dopado con B es uno de los OPS más empleados, ya que permite combinar varios mecanismos de protección. Jones y Thrower describen tres mecanismos a través de los cuales el B es capaz de aumentar la resistencia a la oxidación [31]: (i) disminución de la fracción de centros activos como consecuencia del efecto catalítico sobre la grafitización y de la formación de enlaces C-B en posiciones terminales; (ii) formación de una capa protectora de B_2O_3 sobre la superficie carbonosa, a medida que el O_2 reacciona con el boro localizado en las posiciones terminales, y (iii) redistribución electrónica debida a la presencia de B sustitucional.

No cabe duda de que los dos primeros aspectos contribuyen favorablemente a incrementar la resistencia a la oxidación de los materiales de carbono, mediante la reducción del número de centros activos, mientras que el último punto afecta a su reactividad. Tal y como se comentó en el *apartado 1.4.2.1*, el B sustitucional origina una deficiencia electrónica en la estructura carbonosa, provocando una reducción de la energía del nivel de Fermi y, por consiguiente, un incremento de la energía de activación en la quimisorción del O_2 [41]. Sin embargo, una vez que tiene lugar la quimisorción, la redistribución de los electrones Π provoca que se fortalezca el enlace C-O, al mismo tiempo que debilita los enlaces C-C adyacentes [31]. Por tanto, el B sustitucional puede actuar como catalizador y como inhibidor

de la oxidación, siendo el efecto neto un complejo balance entre el contenido en boro, la naturaleza del material carbonoso y las condiciones de gasificación [26].

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1. CARACTERIZACIÓN DE LOS CARBONES PRECURSORES

2.1.1. Análisis inmediato

El análisis inmediato de los carbones comprende la determinación de los contenidos en humedad, materias volátiles y cenizas. Para su determinación se empleó una termobalanza modelo LECO TGA-710, capaz de reproducir las condiciones de las normas UNE. El tamaño de partícula utilizado fue < 0.212 mm y la cantidad de muestra, 1 g.

La humedad se determina como la pérdida de masa que experimenta el carbón tras someterlo a un calentamiento en atmósfera inerte a 105 °C hasta masa constante (UNE 32002). Este valor se emplea para expresar los valores de las otras determinaciones en base seca.

El contenido en materia volátil está definido por el total de los componentes del carbón liberados a altas temperaturas en ausencia de aire, a excepción de la humedad. El método consiste en calentar el carbón a 900 °C durante 7 minutos en atmósfera inerte (UNE 32019).

El contenido en cenizas es el porcentaje del residuo resultante de incinerar el carbón en corriente de aire. Para su determinación el carbón se somete a un calentamiento a 815 °C hasta masa constante (UNE 32004). Algunos minerales presentes en el carbón pueden descomponerse a la temperatura del ensayo, por lo que el contenido en cenizas no es equivalente al contenido en materia mineral.

2.1.2. Propiedades reológicas de los carbones

Las propiedades plásticas, fundamentalmente la dilatación y la fluidez, son dos de los parámetros claves en la selección de carbones para su uso en la síntesis de espumas de carbono. Estas propiedades aportan información sobre el estado fluido por el que pasan los carbones bituminosos cuando sufren un calentamiento en ausencia de aire. Para evaluar el comportamiento fluido/plástico de los carbones, se emplearon el ensayo de fluidez de Gieseler y el ensayo de hinchamiento en crisol.

2.1.2.1. Ensayo de fluidez de Gieseler

En la **Figura 11** se muestra un esquema del plastómetro Gieseler, R.B Automazione, modelo PL2000, en el que se llevó a cabo el ensayo. Se trata de un viscosímetro adaptado a la medida de carbones en estado fundido. El equipo consta de un crisol sumergido en un baño de metal fundido (50% Pb/50% Sn), en el que se introducen 5 g de muestra de carbón con un tamaño de partícula inferior a 0.425 mm. El crisol tiene acoplada una varilla de agitación que se ve sometida a un par de fuerzas constante, de modo que, dependiendo de su dificultad de giro, determina la fluidez.

Las medidas de fluidez se realizaron según la norma ASTM D-2639-04e1. Para ello, se empleó una velocidad de calentamiento de $3\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ y se registró cada minuto el número de vueltas del dial. La adquisición de datos finaliza a la temperatura a la que el dial cesa su movimiento de rotación. Las unidades de fluidez vienen determinadas por la velocidad de giro de la varilla y se expresan como divisiones del dial por minuto (ddpm).

Los parámetros que definen el comportamiento fluido/plástico de un carbón y que se obtienen a partir de este ensayo son:

- Temperatura de reblandecimiento (**Tr**), es aquella a la que la velocidad de giro es de 1 división del dial por minuto (1 ddpm).

- Temperatura de fluidez máxima (**T_f**), es aquella a la que se alcanza la máxima velocidad de giro.
- Temperatura de resolidificación (**T_s**), es aquella para la cual el dial cesa su movimiento de rotación (0 ddpm); es decir, temperatura a la cual toda la masa fluida se ha transformado en semicoque.
- Fluidez máxima (**F_m**), es la fluidez registrada cuando se alcanza la máxima velocidad de giro.
- Rango plástico o intervalo de fluidez, se define como la diferencia entre la temperatura de resolidificación y la temperatura de reblandecimiento (**T_s-T_r**).

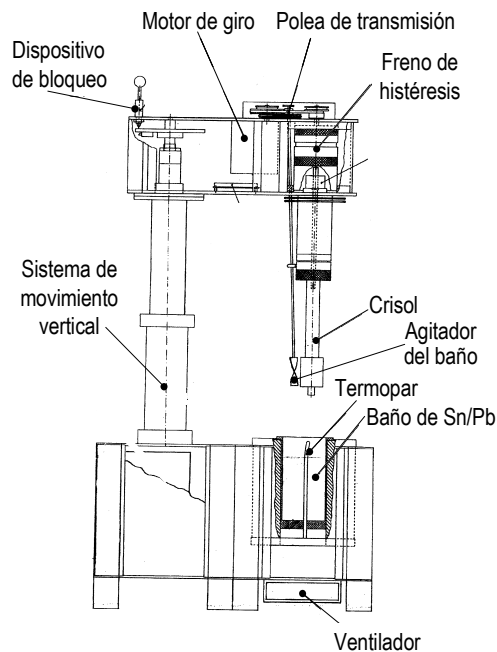


Figura 11. Esquema del plastómetro de Gieseler.

2.1.2.2. Ensayo hinchamiento en crisol

El índice de hinchamiento en crisol es una medida del poder aglutinante de los carbones. El hinchamiento se produce como resultado del desprendimiento de materias volátiles a través de la masa plástica. Un carbón con buenas propiedades plásticas suele tener un índice de hinchamiento en crisol comprendido entre 7 y $8\frac{1}{2}$.

El ensayo se realizó siguiendo el procedimiento descrito en la norma UNE 32005. Aproximadamente, 1 g de carbón, con un tamaño de partícula < 0.212 mm, se sometió a un calentamiento hasta 800 °C en 2 minutos. El perfil del botón de coque obtenido se comparó visualmente con los mostrados en la escala de la **Figura 12**.

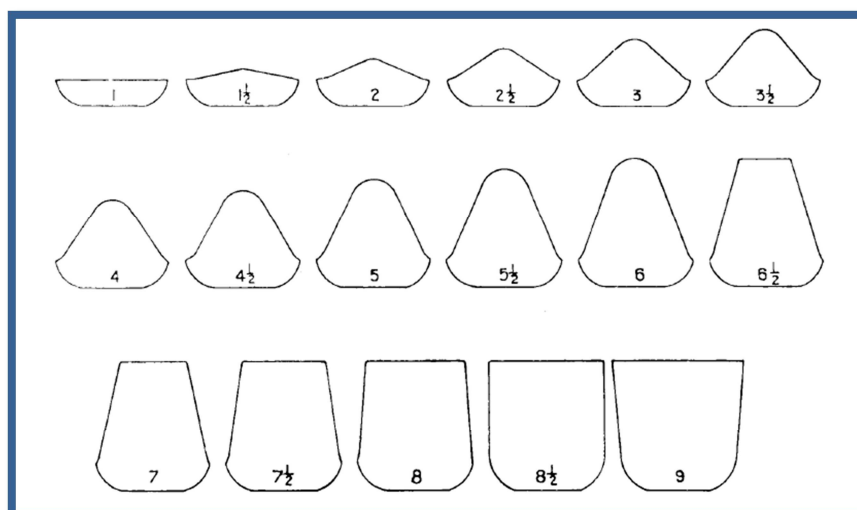


Figura 12. Perfiles del índice de hinchamiento en crisol.

2.2. SÍNTESIS DE ESPUMAS DE CARBONO GRAFÍTICAS

Como precursores de las espumas de carbono se seleccionaron carbones bituminosos con distinto rango, propiedades reológicas y procedencia: americanos, L y P; australianos, PD, K, NP y M; chino, F; indio, BP; y español, BT.

Las espumas se prepararon de acuerdo al procedimiento desarrollado por Calvo y col [42, 43]. El proceso de síntesis comprende tres etapas: la formación de la espuma verde mediante una carbonización bajo presión controlada, una posterior carbonización para obtener la espuma de carbono y la grafitización de la espuma carbonizada.

En primer lugar se procedió a elaborar una pieza cilíndrica con el carbón. Para ello, se adicionaron 2 ml de agua a 20 g del carbón ($< 212 \mu\text{m}$) y la mezcla se prensó en un molde cilíndrico, aplicando una presión de 150 kg cm^{-2} durante 10 minutos. La pieza obtenida se introdujo en un reactor troncocónico (**Figura 13**), bajo una presión de Ar comprendida entre 1 y 30 bar. Seguidamente, el reactor se colocó en un baño de arena fluidizado a una temperatura de $300 \text{ }^\circ\text{C}$, que se mantuvo durante 15 minutos. A continuación, se elevó la temperatura con una rampa de calentamiento de $2 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, hasta la temperatura de máximo desprendimiento de volátiles, entre 450 y $475 \text{ }^\circ\text{C}$. Una vez alcanzada la temperatura de consigna, esta se mantuvo durante 2 horas. Bajo estas condiciones, las materias volátiles que se desprenden del carbón provocan un aumento de la presión en el reactor y, por tanto, actúan como agentes espumantes. El producto resultante de esta primera carbonización es un residuo carbonoso con una elevada macroporosidad, denominado espuma verde. Con el objeto de eliminar algunos compuestos volátiles todavía presentes en la espuma verde, se llevó a cabo una segunda carbonización.

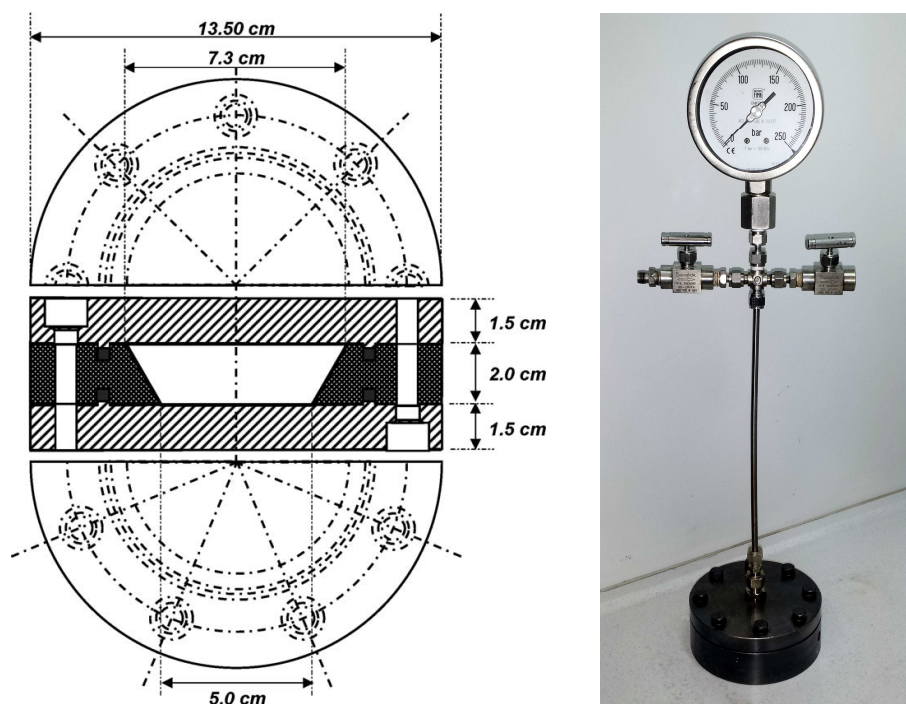


Figura 13. Reactor empleado en la síntesis de las espumas verdes (carbonización bajo presión).

En la segunda etapa, la espuma verde se carbonizó en un horno tubular, bajo un flujo de argón de 60 ml min^{-1} . Se empleó una velocidad de calentamiento de 1 °C min^{-1} hasta 1100 °C , manteniendo la espuma a esta temperatura durante 1 hora.

Por último, las espumas carbonizadas, fueron grafitizadas en flujo de Ar en un horno eléctrico trifásico Xerion, hasta una temperatura de entre 2300 y 2800 °C . El programa de temperaturas utilizado constó de las siguientes etapas secuenciales: (i) rampa de calentamiento de 50 °C min^{-1} hasta 700 °C ; (ii) rampa de 100 °C min^{-1} hasta 1000 °C ; (iii) calentamiento a 25 °C min^{-1} hasta 2000 °C , y (iv) calentamiento a una velocidad de 10 °C min^{-1} hasta la temperatura seleccionada, manteniendo esta temperatura durante 1 hora.

En todos los tratamientos térmicos, las espumas se dejaron enfriar en el interior del horno hasta alcanzar la temperatura ambiente, para evitar fracturas por choque térmico.

Las espumas sintetizadas de acuerdo a este procedimiento se designaron indicando la temperatura de grafitización mediante sus dos primeros (24 para 2400 °C, 26 para 2600 °C y 28 para 2800 °C), seguidos del carbón bituminoso precursor. Adicionalmente, cuando el espumado se realizó empleando una presión inicial superior a 1 bar, dicho valor se incorporó a la nomenclatura tras un guion oblicuo. Así, por ejemplo, la muestra 24L/30 corresponde a la espuma grafitizada a 2400 °C y preparada a partir del carbón bituminoso L, empleando una presión inicial de 30 bares.

2.3. SÍNTESIS DE ESPUMAS DE CARBONO DOPADAS CON BORO

Como precursores de boro se emplearon los siguientes compuestos: a) óxido de boro (B_2O_3) (99.98%, Aldrich), b) carburo de boro (B_4C) (98%, Aldrich), y c) el complejo piridín-borano ($C_5H_5N:BH_3$) (8M en piridina, Aldrich). Como precursor de las espumas se seleccionó el carbón americano L.

Con el fin de obtener una distribución homogénea de B en las espumas, el compuesto de boro se adicionó directamente al carbón bituminoso antes de la síntesis de la espuma verde. Además, dado que los compuestos de boro seleccionados presentan distintas propiedades físicas y químicas, el procedimiento experimental varía de unos a otros. En concreto, se empleó un procedimiento para los compuestos inorgánicos (B_2O_3 y B_4C) y otro para el compuesto orgánico ($C_5H_5N:BH_3$). En la **Figura 14**, aparecen reflejados de forma esquemática los pasos seguidos para la síntesis de las espumas dopadas.

2.3.1. Espumas de carbono dopadas con óxido y carburo de boro (precursores inorgánicos)

El primer paso consistió en realizar la mezcla del carbón con el precursor de boro. Para ello, 20 gramos de carbón, molido previamente a un tamaño menor de 212 μm , se mezclaron con el precursor de boro ($\text{B}_2\text{O}_3/\text{B}_4\text{C}$), en un mortero de ágata, durante 20 minutos. La cantidad inicial de compuesto de boro adicionada se calculó para obtener concentraciones de boro del 0.75, 1.5, 2.5, 5.0, 7.5 y 10.0% en masa. Con la mezcla se realizó la pieza cilíndrica, tal y como se indicó en el apartado anterior (2.2).

La obtención de la espuma verde (carbonización presurizada) se realizó calentando hasta una temperatura de 475 °C, bajo una presión inicial de Ar de 1 bar, para las adiciones del 7.5 y 10 % de B_2O_3 , y de 30 bar, para el resto de concentraciones.

La segunda carbonización y la posterior grafitización se efectuaron de acuerdo con los procedimientos descritos en el *apartado 2.2*.

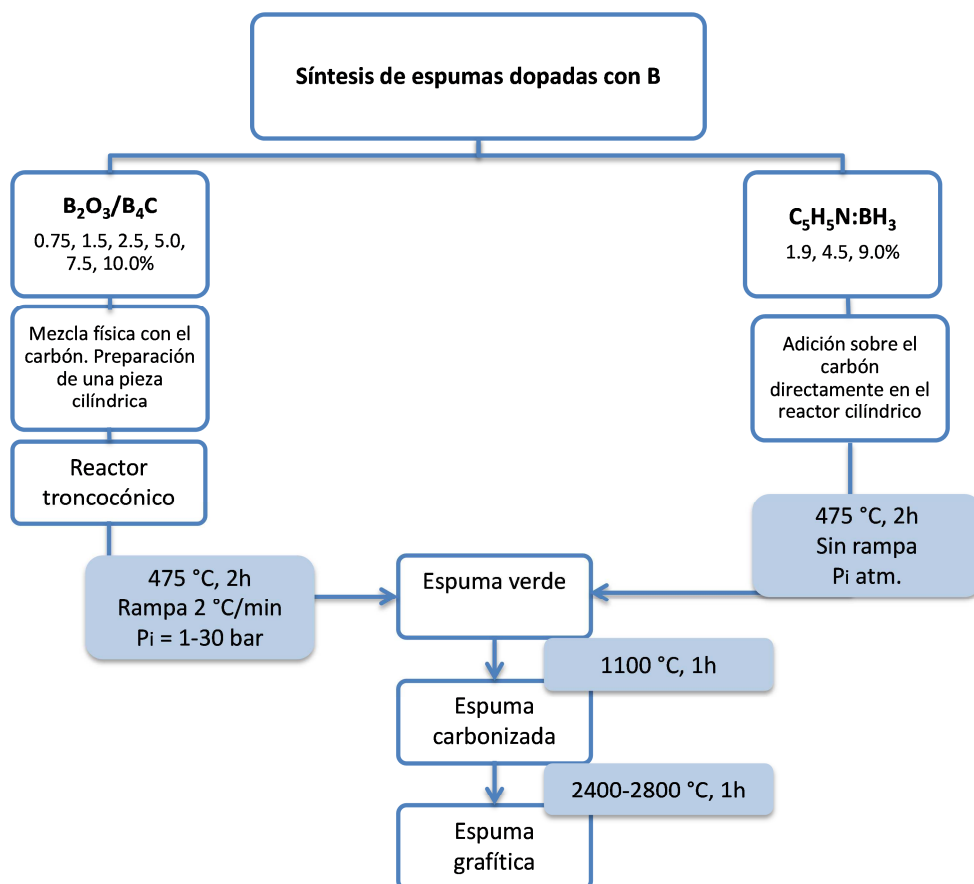


Figura 14. Representación esquemática de la síntesis de las espumas gráficas dopadas con boro.

2.3.2. Espumas de carbono dopadas con el complejo piridín-borano

El complejo piridín-borano (C_5H_8BN) se descompone a $120\text{ }^\circ\text{C}$ en piridina y borano. La piridina es un compuesto higroscópico que libera gases inflamables en contacto con agua, por lo que su manipulación ha de realizarse con mucha precaución.

Al igual que en los anteriores casos, como carbón precursor se empleó el carbón L. Una vez molido a tamaño de análisis ($< 212\text{ }\mu\text{m}$), se sometió a otra molienda en

mortero de ágata, durante, aproximadamente, 20 minutos por gramo de carbón, obteniendo un tamaño aproximado de 20 μm . Para eliminar la humedad, se almacenó en un desecador provisto de pentóxido de fósforo, durante 12 horas. Del mismo modo, el reactor se mantuvo en la estufa a 100 °C, hasta su utilización.

El carbón (2 g, < 20 μm) se colocó en un reactor cilíndrico (1.4 cm de diámetro interno y 11.5 cm de altura) y se adicionó gota a gota el compuesto de B, bajo atmósfera de argón. El reactor se cerró a presión atmosférica y se introdujo directamente a 475 °C, durante 2 horas. La cantidad de compuesto adicionada fue de un 1.5, 4.5 o 9.0% en masa de B.

Las posteriores etapas de carbonización y grafitización se realizaron de forma análoga a las espumas dopadas con los precursores de boro inorgánicos.

Las muestras dopadas obtenidas siguiendo estas metodologías se denominaron en función de la carga inicial de boro, la fuente de boro y la temperatura final. Así, por ejemplo, la notación 5.0BO24 corresponde a una espuma dopada con un 5% de boro, con óxido de boro y grafitizada a 2400 °C. Las muestras 0.0B24, 0.0PB24, 0.0B26 y 0.0B28 son espumas sin dopar. En la **Tabla 2**, se muestra el conjunto de espumas dopadas con B, preparadas a lo largo de este trabajo.

Tabla 2. Nomenclatura y parámetros experimentales de las espumas de carbono.

| Muestra | Carga inicial de B (%) | Precursor de B | Temp. de grafitización (°C) |
|-----------------|-------------------------------|----------------------------------|------------------------------------|
| 0.0B24 | - | - | 2400 |
| 0.0B26 | - | - | 2600 |
| 0.0B28 | - | - | 2800 |
| 0.75BO24 | 0.75 | B ₂ O ₃ | 2400 |
| 1.5BO24 | 1.5 | B ₂ O ₃ | 2400 |
| 2.5BO24 | 2.5 | B ₂ O ₃ | 2400 |
| 5.0BO24 | 5.0 | B ₂ O ₃ | 2400 |
| 5.0BO26 | 5.0 | B ₂ O ₃ | 2600 |
| 5.0BO28 | 5.0 | B ₂ O ₃ | 2800 |
| 7.5BO24 | 7.5 | B ₂ O ₃ | 2400 |
| 10.0BO24 | 10.0 | B ₂ O ₃ | 2400 |
| 0.75BC24 | 0.75 | B ₄ C | 2400 |
| 1.5BC24 | 1.5 | B ₄ C | 2400 |
| 2.5BC24 | 2.5 | B ₄ C | 2400 |
| 5.0BC24 | 5.0 | B ₄ C | 2400 |
| 5.0BC25 | 5.0 | B ₄ C | 2500 |
| 5.0BC26 | 5.0 | B ₄ C | 2600 |
| 0.0PB24 | - | - | 2400 |
| 1.9PB24 | 1.9 | C ₅ H ₈ BN | 2400 |
| 4.5PB24 | 4.5 | C ₅ H ₈ BN | 2400 |
| 9.0PB24 | 9.0 | C ₅ H ₈ BN | 2400 |

2.4. SÍNTESIS DE ESPUMAS DOPADAS CON FÓSFORO

Para evaluar el efecto inhibitor del fósforo sobre la oxidación térmica de las espumas, se emplearon diferentes metodologías o estrategias. Por un lado, se realizó el envenenamiento de centros activos, mediante la impregnación con oxiclورو de fósforo (POCl_3), y, por otro, se empleó un recubrimiento superficial con metafosfato de aluminio. El procedimiento experimental realizado consistió en una etapa de impregnación en fase líquida de la espuma de carbono con el compuesto de fósforo, seguida de una carbonización.

Uno de los principales requisitos para obtener un sistema efectivo de protección frente a la oxidación es lograr una distribución uniforme del compuesto de fósforo. Como paso previo a la etapa de impregnación, las espumas gráficas fueron sometidas a un proceso de oxidación química para aumentar el contenido de grupos funcionales oxigenados y, de este modo, lograr una mayor incorporación de fósforo. La funcionalización superficial de las espumas se realizó en fase líquida, empleando como agentes oxidantes ácido nítrico (oxidación N) y persulfato de amonio (oxidación APS). Las condiciones experimentales fueron seleccionadas de modo que el tratamiento solo modificara la química superficial de las espumas, sin afectar a sus características estructurales y texturales. En ambos casos las espumas se emplearon en forma de discos de 0.5 mm de diámetro y 0.3 mm de altura. Las espumas gráficas seleccionadas para llevar a cabo los tratamientos de funcionalización y posterior dopado con P fueron, 23L y 24L.

- *Oxidación N:* las piezas de espuma se sometieron a reflujo en HNO_3 (53%, en masa), durante 12 horas.
- *Oxidación APS:* Se empleó una disolución 1 M de persulfato de amonio (APS) en H_2SO_4 (2 M) bajo reflujo, durante 5 horas.

Las piezas se lavaron con agua destilada hasta neutralidad y, en el caso de la oxidación APS, se comprobó la ausencia de sulfatos, mediante la adición de

cloruro de bario al agua de lavado. Finalmente, las piezas se secaron a 110 °C durante toda la noche.

2.4.1. Espumas impregnadas con POCl₃

Una vez oxidada la espuma mediante uno de los procedimientos descritos en la sección anterior (2.4), se sometió a vacío durante 20 minutos y, a continuación, se adicionó el oxiclورو de fósforo (POCl₃), gota a gota, hasta exceso (para 0.1 g de muestra es necesario, aproximadamente, 1 ml). Seguidamente, se sometió a un tratamiento térmico en un horno tubular a 600 °C en atmósfera de Ar (20 ml min⁻¹), durante 20 minutos.

2.4.2. Espumas impregnadas con metafosfato de aluminio

La impregnación se realizó sumergiendo la espuma funcionalizada en una disolución 12:1 de ácido fosfórico e hidróxido de aluminio, bajo condiciones de reflujo, durante 10 horas. Después de la impregnación, la espuma se secó a 110 °C, durante 2 horas. La carbonización de la espuma impregnada se efectuó en un horno tubular, mediante calentamiento (10 °C min⁻¹) en atmósfera de argón a una temperatura de 800 °C, durante 20 minutos. En esta etapa, tiene lugar la formación del metafosfato de aluminio (Al(PO₃)₃).

La denominación adoptada para la designación de las espumas dopadas con P fue la siguiente: XL-Y-Z, donde X hace referencia a los primeros dígitos de la temperatura de grafitización (23 o 24), L es el carbón bituminoso precursor, Y indica el método de funcionalización (N o APS) y Z corresponde al tipo de impregnación (P para POCl₃ y MP para Al(PO₃)₃). Así, por ejemplo, la muestra 24L-N-P corresponde a la espuma gráfitica 24L funcionalizada con ácido nítrico e impregnada con POCl₃.

2.5. CARACTERIZACIÓN DE LAS ESPUMAS DE CARBONO

Las espumas preparadas a lo largo de este trabajo fueron caracterizadas atendiendo a sus propiedades texturales y estructurales y a su química superficial. A continuación, se detallan los equipos y las condiciones de análisis empleados.

2.5.1. Caracterización química

2.5.1.1. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos-X

La espectroscopía fotoelectrónica de rayos-X (XPS) permite un análisis químico cualitativo y cuantitativo superficial, generalmente de hasta unos 12 nm de profundidad. Cada elemento presenta en su región espectral un conjunto característico de picos a determinadas energías de enlace, de forma que, a partir de estas, es posible determinar el estado de oxidación y el tipo de coordinación del átomo. A partir de la relación de área entre las diferentes bandas, se puede obtener la proporción relativa de los distintos elementos. En este trabajo, se empleó esta técnica para caracterizar las regiones C 1s, O 1s, N 1s, B 1s y P 2p, de las espumas de carbono.

Las medidas se efectuaron en un espectrómetro SPECS, provisto de un analizador PHOIBOS 100 MCD, utilizando radiación $K\alpha$ a una potencia de 100 W y a una presión inferior a $1,2 \cdot 10^{-7}$ Pa. Para la obtención de los espectros se realizaron acumulaciones en el rango de 0 a 1250 eV, con un paso de energía en el analizador de 50 eV y una velocidad de $1 \text{ eV canal}^{-1} \text{ s}^{-1}$. La composición atómica superficial se determinó a partir de las áreas de las bandas encontradas, tras efectuar una sustracción Shirley de la señal de fondo (background).

2.5.1.2. Desorción a temperatura programada

La desorción a temperatura programada (TPD) implica el calentamiento a velocidad constante de la muestra en un flujo de gas inerte. Esta técnica se empleó para complementar el estudio de la química superficial de las espumas oxidadas

con ácido nítrico y persulfato de amonio. La cantidad y naturaleza de los grupos funcionales se determinaron analizando los gases de desorción (CO , CO_2 y H_2O).

Los experimentos se realizaron en un analizador térmico de quimisorción, Micromeritics Autochem II, acoplado a un espectrómetro de masas, Onmistar Pfeiffer. Se utilizó como gas de arrastre un flujo de helio de $50 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ y una rampa de calentamiento de $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, hasta alcanzar $1000 \text{ }^\circ\text{C}$.

2.5.2. Caracterización estructural

2.5.2.1. Difracción de Rayos X

La difracción de rayos X (DRX) es una técnica no destructiva, que permite estimar el grado de ordenamiento estructural alcanzado por los materiales carbonosos, a través del cálculo de varios parámetros cristalinos. La distancia entre dos planos cristalográficos de la familia de planos (002), d_{002} , nos aporta información del orden tridimensional y el tamaño de los cristales de grafito, L_c (altura) y L_a (anchura), son indicativos del orden tridimensional y bidimensional, respectivamente (**Figura 15**).

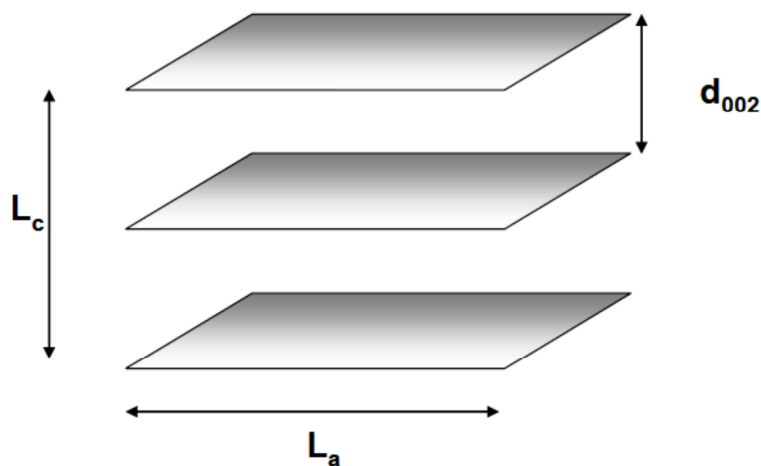


Figura 15. Esquema de los parámetros de orden estructural en un microcristal de material carbonoso.

Para el cálculo de la distancia interplanar se empleó la ley de Bragg (**E1**), donde λ es la longitud de onda de la radiación utilizada, expresada en nm, y θ_{002} es el ángulo de difracción correspondiente al máximo de la señal (002), en radianes.

Los tamaños de los monocristales, L_c y L_a , se obtuvieron aplicando la ecuación de Debay-Scherrer a los picos de difracción (002) y (110), respectivamente, y utilizando los valores de las constantes propuestas por Warren y Bodestein, según las ecuaciones **E2** y **E3**, donde $\beta_{1/2}$ es la anchura a media altura del pico correspondiente y θ_{110} es el ángulo de difracción correspondiente al máximo de la señal (110), ambos expresados en radianes.

$$d_{002} = \frac{\lambda}{2 \operatorname{sen}\theta_{002}} \quad (\mathbf{E1})$$

$$L_c = \frac{0.9 \cdot \lambda}{\beta_{1/2} \cos\theta_{002}} \quad (\mathbf{E2})$$

$$L_a = \frac{1.84 \cdot \lambda}{\beta_{1/2} \cos\theta_{110}} \quad (\mathbf{E3})$$

El valor de la anchura a media altura de banda se corrigió para descontar el ensanchamiento debido al propio aparato, utilizando un patrón de silicio.

Esta técnica también permitió realizar la identificación de otras fases cristalinas distintas al grafito, correspondientes a compuestos inorgánicos presentes en las espumas, tales como B_4C , B_2O_3 o $Al(PO_3)_3$.

Los difractogramas de las espumas se obtuvieron en un equipo Bruker D8 Advance, equipado con un espejo göbel, un detector de radiación paralela y un tubo de radiación $CuK\alpha$ monocromático ($\lambda = 0.15406$ nm). Las medidas se llevaron a cabo en el intervalo de ángulos comprendido entre 10° y 90° , con un tamaño de paso de 0.020° y un tiempo de medida de 2 segundos en cada punto.

Los análisis de difracción se realizaron tanto sobre piezas sólidas del material, como en polvo.

2.5.2.2. Espectroscopía Raman

Los espectros Raman se obtuvieron en un microespectrómetro modelo HR 800 Jobin Yvon Horiba, equipado con una cámara CCD como detector y utilizando la línea verde de un láser de Argón ($\lambda = 532$ nm), como fuente de excitación. La potencia del láser utilizada fue de 20 mW y el tiempo de exposición de 30 s. Se trabajó con una rendija de 200 μm y una red de difracción de 950 líneas mm^{-1} . En estas condiciones, la resolución del equipo es de 1 cm^{-1} . La focalización del láser sobre la muestra se llevó a cabo mediante un microscopio óptico modelo Olympus M Plan, usando un objetivo de 100 aumentos.

Los espectros Raman se obtuvieron en el intervalo de frecuencias 1225-1700 cm^{-1} y 2500-2900 cm^{-1} , abarcando las señales de primer y segundo orden de los materiales de carbono estudiados. Las muestras, en polvo, se colocaron sobre un portamuestras de vidrio, realizándose 21 medidas sobre diferentes partículas de cada muestra. Finalmente, la intensidad, I , la anchura del pico a mitad de la altura (FWHM), W , y el número de onda, ν , de las bandas de los espectros fueron ajustadas a una función de tipo Gaussiano-Lorentziano, empleando el software Lab Spec_4.08.

2.5.2.3. Microscopía electrónica de barrido

La microscopía electrónica de barrido (SEM) se empleó para obtener información sobre la morfología, y la superficie externa de las espumas. Se utilizó un microscopio Zeiss, modelo DSM 942, equipado con un detector de energía dispersiva (EDS).

2.5.3. Caracterización textural

La estructura macroporosa de las espumas se analizó mediante las técnicas de picnometría de He y porosimetría de Hg.

2.5.3.1. Picnometría de He. Densidad real

La densidad real de un sólido se define como la masa del sólido por unidad de volumen libre de poros. Su determinación requiere el llenado completo de la estructura porosa con un fluido que no interactúe con el sólido. Aunque ningún fluido satisface perfectamente estos criterios, el He ha sido considerado como la mejor opción, por su pequeño tamaño molecular y su carácter inerte. Estas cualidades le permiten acceder rápidamente al interior de los poros mayores de, aproximadamente, 0.42 nm a temperatura ambiente [44].

Las medidas de densidad real se realizaron en un picnómetro de He Accupyc 1330 Micromeritics. Antes del análisis, las muestras fueron desgasificadas a 250 °C durante 12 horas, en un desgasificador Micromeritics VacPrep 061.

2.5.3.2. Porosimetría de Hg. Densidad aparente

La densidad aparente de un sólido se define como la masa de sólido por unidad de volumen, incluyendo los poros y huecos intersticiales. Para su determinación se requiere un fluido que no penetre en los poros del material, como es el caso del Hg.

Las medidas de densidad aparente se llevaron a cabo en un porosímetro de mercurio modelo Autopore IV 9505 Micromeritics, provisto de dos cámaras, una de baja y otra de alta presión. El valor de la densidad aparente de las espumas se calculó midiendo el volumen de Hg desplazado por una masa conocida de muestra, a una presión de 0.005 MPa. En los análisis se emplearon en torno a 0.25 g de muestra (4 piezas), secada previamente a 120 °C durante una hora.

A partir de las densidades reales (ρ_{He}) y aparente (ρ_{Hg}) y mediante la aplicación de las ecuaciones (E4 y E5), se calculó la porosidad abierta (ϵ) y el volumen total de poros (V_{Hg}).

$$V_{Hg} = \frac{1}{\rho_{Hg}} - \frac{1}{\rho_{He}} \quad (\text{E4})$$

$$\epsilon = 1 - \left[\frac{\rho_{Hg}}{\rho_{He}} \right] \times 100 \quad (\text{E5})$$

La entrada del Hg en los poros se puede forzar mediante la aplicación de presión, de modo que cuanto menor sea el diámetro del poro, mayor será la presión que se ha de ejercer. La ecuación de Washburn (E6) relaciona la presión requerida para forzar la entrada del mercurio en el sólido, con el tamaño de los poros del material.

$$D = - \left(\frac{1}{P} \right) 4\gamma \cos \theta \quad (\text{E6})$$

donde, D es el diámetro de poro, P es la presión ejercida, γ es la tensión superficial del Hg y θ es el ángulo de contacto entre el Hg y la pared del poro.

Por tanto, la técnica de porosimetría de mercurio también permite analizar la porosidad en el intervalo de los macroporos (> 50 nm) y gran parte de los mesoporos (2-50 nm). A partir de las curvas de intrusión de Hg en el intervalo de presiones desde 0.005 MPa hasta 227 MPa, se obtuvo la distribución de tamaños de poros correspondiente al intervalo entre 250 μm y 5.5 nm. Como valor de la tensión superficial del Hg se tomó 0.485 N m⁻¹ y, para el ángulo de contacto, 130°.

2.5.4. Análisis termogravimétrico

El análisis termogravimétrico permite registrar de forma continua la variación de masa que experimenta una muestra a medida que aumenta la temperatura, proporcionando información acerca de su estabilidad térmica.

Para evaluar el comportamiento de las espumas frente a la oxidación, se realizaron experimentos no isotérmicos en una termobalanza de diseño horizontal TA Instruments, modelo STD 2960, sobre piezas cilíndricas de, aproximadamente, 10 mg. Los experimentos se llevaron a cabo bajo presión atmosférica, empleando un flujo de aire de 30 ml min^{-1} . La temperatura se incrementó a una velocidad de $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, desde temperatura ambiente hasta $1200 \text{ }^\circ\text{C}$.

A partir de las curvas de pérdida de masa (TG) y de las correspondientes a su derivada respecto el tiempo (DTG) se determinaron: (i) la temperatura inicial de oxidación, (ii) la temperatura a la cual se produce una pérdida de masa del 10% y (iii) el % de masa residual al final del ensayo. Se consideró como temperatura inicial de oxidación aquella en la que la muestra había perdido un 1% de masa.

2.5.5. Caracterización electroquímica

El comportamiento electroquímico de las espumas de carbono se realizó mediante ensayos galvanoestáticos. La técnica galvanoestática se basa en la medida del potencial de la celda electroquímica en función del tiempo, durante la aplicación de una intensidad de corriente constante. La intensidad de corriente se determina mediante la ecuación **E7**, deducida a partir de las leyes de Faraday.

$$I_{C/t} = \frac{372 \cdot m}{t} \quad (\text{E7})$$

donde, I es la intensidad de corriente (mA) para una cinética C/t , siendo t el número de horas necesarias para alcanzar la máxima capacidad teórica del grafito, 372 mA h g^{-1} , y m la masa del material activo (g).

A partir de los ensayos galvanoestáticos se determinaron los siguientes parámetros electroquímicos:

- **Capacidad reversible (C_{rev}):** capacidad debida exclusivamente a la intercalación-desintercalación de los iones litio en las láminas del

material, que se mantiene prácticamente constante a lo largo del ciclado. La capacidad se expresa en mA h g⁻¹.

- **Capacidad irreversible (Cirr):** Capacidad consumida e imposible de recuperar. En este trabajo se define como la diferencia entre las capacidades de la primera y segunda descarga (**C2-C1**). Esta pérdida de capacidad en el primer ciclo es debida a la descomposición del electrolito y la formación de la capa pasivante (SEI).
- **Eficacia del ciclo (Ef):** relación entre la capacidad de descarga y la capacidad de carga, en tanto por ciento.

Los experimentos galvanoestáticos se llevaron a cabo en un potencióstato/galvanoestato *VMP2/Z Biologic Instrument*, empleando celdas de dos electrodos tipo Swagelok. A continuación, se describe el montaje de las celdas y las condiciones experimentales bajo las cuales se realizaron estos ensayos.

2.5.5.1. Preparación de los electrodos

Los electrodos de trabajo se prepararon mediante el método Slurry. Aproximadamente, 92 mg de espuma (molida a un tamaño inferior a 20 μm) se mezclaron con 8 mg de fluoruro de polivinilideno (PVDF), empleando una pequeña cantidad de disolvente, N-metilpirrolidona (NMP), para facilitar la homogeneidad de la mezcla. Posteriormente, se evaporó el disolvente en una estufa a 60 °C. Una vez seca la mezcla, se tomaron entre 10-12 mg y se extendieron, con ayuda de 2 gotas del disolvente, sobre la superficie de una placa de Cu (sustrato conductor), de 12 mm de diámetro y 0.025 mm de espesor. La placa, junto con la mezcla, se sometió a 120 °C durante 2 horas en estufa de vacío. Por último, sobre el electrodo seco, se aplicó una presión de 0.5 t por dos veces. La cantidad de material activo se calculó por diferencia de pesada entre el electrodo seco y el soporte de cobre.

Adicionalmente, también se llevó a cabo la preparación del electrodo de trabajo empleando las espumas en forma de monolito. Las espumas se cortaron y pulieron hasta conseguir obtener unos discos de 12 mm de diámetro y, aproximadamente, 1 mm de espesor. Para fijar la espuma a la placa de cobre, se adicionó el binder sobre la misma, con ayuda de unas gotas de disolvente, y, sobre el conjunto, se depositó la espuma. A continuación, el electrodo se sometió a vacío a 120 °C durante 2 horas, y, finalmente, sobre la mezcla seca, se aplicó una presión de 0.5 t por dos veces.

2.5.5.2. Montaje de celdas

El montaje de las celdas electroquímicas se realizó en el interior de una caja seca, bajo atmósfera de argón y con un contenido en agua inferior a 1 ppm.

Cada celda consta de un cátodo formado por el electrodo carbonoso, que contiene el material de estudio, y una lámina de litio metálico de 12 mm de diámetro, que actúa como ánodo. Los electrodos se introdujeron en la celda de Teflón Swagelok, separándolos mediante dos discos de fibra de vidrio *Whatman*, impregnados con una pequeña cantidad de electrolito. Como electrolito se utilizó una disolución 1M de LiPF_6 , en una mezcla de carbonato de etileno:dietilcarbonato (EC: DEC; 1:1 en masa). Los colectores empleados fueron de acero inoxidable *Hastelloy N125*. Una representación esquemática del dispositivo empleado se muestra en la **Figura 16**.

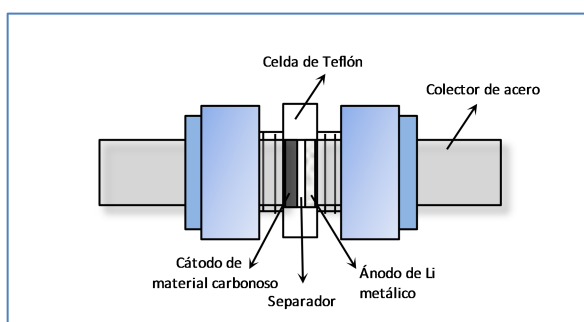


Figura 16. Representación de una celda Swagelok de dos electrodos.

2.5.5.3. Condiciones experimentales de los ensayos galvanostáticos

Inicialmente las celdas se mantuvieron en relajación durante 30 minutos, para que su potencial se estabilizara. Las medidas comenzaron con la descarga de las celdas, aplicando una intensidad de corriente eléctrica constante, hasta lograr un potencial de 0.003 V; una vez alcanzado, se cargaron, suministrándoles la misma intensidad de corriente, pero de signo contrario, hasta 2.1 V; de este modo, se completó el primer ciclo. El proceso se repitió hasta un total de 50 ciclos. La intensidad de la corriente se fijó según las cinéticas C/10 y C/20.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL DE LAS ESPUMAS GRAFÍTICAS

Los difractogramas de rayos X obtenidos para las espumas gráficas muestran un perfil característico de materiales con alto grado de ordenamiento bi- y tridimensional, con un pico a $\sim 26^\circ$ (002), prácticamente simétrico, estrecho y de gran intensidad; en el intervalo de $40-45^\circ$ aparece la banda (10), desdoblada en los picos (100) y (101), y a ángulos de 55° , $77,7^\circ$ y $83,7^\circ$ se observan los picos (004), (110) y (112), respectivamente. En la **Figura 17**, se muestran los perfiles correspondientes a las espumas derivadas del carbón americano L, grafitizadas en el intervalo de temperaturas $2400-2800^\circ\text{C}$ (24L/30, 26L/30 y 28L/30), donde se observa cómo, al aumentar la temperatura de grafitización, el pico (002) se desplaza hacia ángulos mayores y se vuelve más simétrico, al mismo tiempo que aumenta la intensidad del resto de picos. Estos efectos están relacionados con un mayor desarrollo de la estructura cristalina tipo grafito. De este modo, y de acuerdo con los parámetros cristalinos reflejados en la **Tabla 3**, se puede afirmar que

conforme aumenta la temperatura de grafitización, se obtienen espumas con un mayor grado de orden estructural. Además, cabe destacar que las espumas 26L/30 y 28L/30 muestran unos parámetros cristalinos comparables a diversos grafitos comerciales (**Tabla 3**). Por tanto, los carbones bituminosos se presentan como excelentes candidatos para la obtención de materiales de carbono con alto grado de ordenamiento estructural, además de contar con la ventaja adicional del bajo coste del precursor.

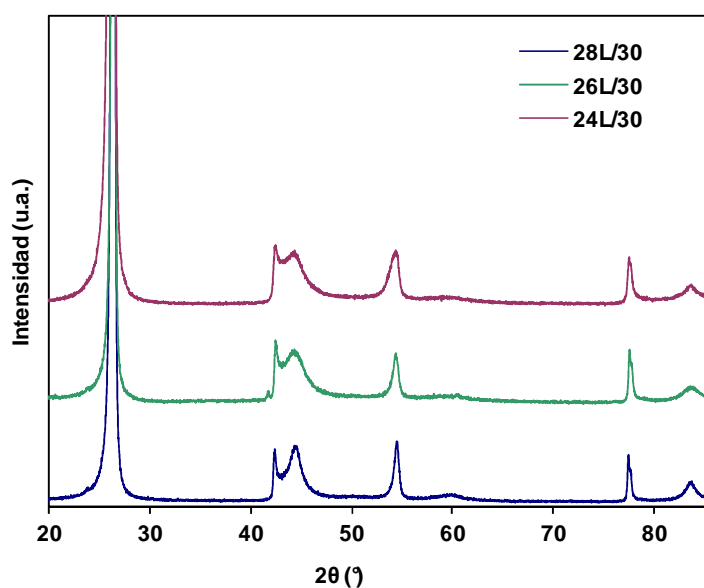


Figura 17. Difractogramas de rayos X correspondientes a las espumas derivadas del carbón L, grafitizadas a 2800, 2600 y 2400 °C.

Tabla 3. Comparación de los parámetros cristalinos entre las espumas obtenidas a diferentes temperaturas de grafitización y diversos grafitos comerciales.

| Muestra | d_{002} (nm) | L_c (nm) | L_a (nm) |
|-----------------|-------------------|---------------|---------------|
| 24L/30 | 0.3380 | 19.8 | 53.1 |
| 26L/30 | 0.3378 | 26.1 | 57.5 |
| 28L/30 | 0.3372 | 27.2 | 59.0 |
| G1 ^a | 0.3361 | 28.3 | 58.0 |
| G2 ^a | 0.3358 | 25.8 | 47.4 |

^a Grafitos sintéticos [45].

Como ya se ha mencionado en la *Introducción general* de esta memoria, las propiedades de las espumas de carbono están determinadas por las características del precursor, así como por las condiciones experimentales empleadas en su síntesis. A continuación se presenta un breve análisis de la influencia que ejercen el carbón precursor y la presión inicial, sobre los parámetros cristalinos de las espumas. Para este estudio se seleccionó una temperatura fija de grafitización de 2400 °C.

3.1.1. Influencia de la presión inicial durante la formación de la espuma verde

En la **Tabla 4**, se muestra cómo al aumentar la presión desde 1 hasta 10 bares se logran mejorar significativamente los parámetros cristalinos d_{002} , L_c y L_a . Durante el proceso de espumado tiene lugar la formación y crecimiento de los dominios de aromáticos, ya que es cuando el carbón se encuentra en estado fluido y los dominios poseen la suficiente movilidad para crecer y coalescer. El desarrollo alcanzado tras el proceso de espumado se trasladará, posteriormente, al tamaño y apilamiento de los planos grafiticos en las espumas grafitizadas. En la etapa de espumado se producen, de forma simultánea, reacciones de craqueo de los enlaces

C-C y reacciones de aromatización/condensación. Según estudios previos, al aumentar la presión durante esta etapa se favorecen las reacciones de aromatización [43], lo cual permite explicar porque las espumas de carbono preparadas bajo mayor presión presentan una dominios aromáticos más ordenados.

Tabla 4. Parámetros cristalinos correspondientes a espumas grafitizadas a 2400 °C.

| Muestra | d₀₀₂ (nm) | L_c (nm) | L_a (nm) |
|----------------|---------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| 24NP | 0.3388 | 16.5 | 48.2 |
| 24NP/10 | 0.3379 | 23.1 | 51.6 |
| 24NP/30 | 0.3380 | 21.7 | 53.8 |
| 24L | 0.3394 | 14.3 | 47.3 |
| 24L/10 | 0.3380 | 21.4 | 50.1 |
| 24L/30 | 0.3386 | 19.6 | 53.1 |

Cuando la presión inicial se eleva hasta 30 bares, se obtienen espumas gráficas con mayores tamaños de cristal en la dirección del plano basal (L_a). Sin embargo, se produce una ligera reducción del tamaño de cristal en la dirección del eje normal al plano (L_c), al mismo tiempo que d_{002} aumenta ligeramente (**Tabla 4**). Como consecuencia del desprendimiento de los compuestos volátiles se crean burbujas, cuyo crecimiento genera una tensión superficial, forzando a los planos aromáticos a alinearse paralelos a la superficie de las burbujas (en los ligamentos). Al aumentar la presión en el reactor, la fracción ligera tiene más dificultad para evaporarse, de modo que los volátiles permanecen en el metaplasto aumentando la fluidez del medio. Esta mayor fluidez favorece la movilidad de las estructuras aromáticas, permitiendo que se alcancen mayores dominios moleculares en la dirección del plano basal. Por otro lado, el hinchamiento de las espumas está limitado por el recipiente en el que se lleva a cabo la carbonización y, bajo una elevada presión,

disminuye el espacio disponible para que las burbujas se expandan en la dirección del eje normal al plano basal. Como consecuencia, el apilamiento de los dominios en la dirección de este eje se verá dificultado, dando lugar a un menor tamaño de L_c [46].

3.1.2. Influencia del carbón precursor

Los carbones seleccionados como precursores de las espumas fueron: L, NP, BU, BT, M, PD, K y BP. En la **Tabla 5** se muestran las características termoplásticas de los carbones precursores, así como su contenido en cenizas y volátiles.

El rango o grado de evolución de los carbones bituminosos está relacionado con el contenido en materia volátil, de modo que cuanto menor sea el contenido en volátiles mayor es su grado de aromatización. Así, los carbones bajos en volátiles están constituidos por unidades estructurales aromáticas grandes, lo cual, facilitará el crecimiento y desarrollo de la estructura cristalina durante los tratamientos térmicos. Por tanto, para una misma temperatura de grafitización cabe esperar que las espumas gráficas presenten distinto grado de ordenamiento estructural en función del carbón precursor. Consecuentemente, en la **Figura 18**, se puede observar cómo, a medida que disminuye el contenido en materia volátil del carbón precursor, se alcanza un mayor desarrollo en la estructura gráfica de las espumas tratadas a 2400 °C, tal y como se deduce de la disminución del espaciado interlaminar, d_{002} , y del aumento de los tamaños de cristal, L_c y L_a .

Tabla 5. Propiedades de los carbones bituminosos empleados como precursores de las espumas.

| | L | NP | BU |
|--------------------------------------|-----------|-----------|-----------|
| Fluidez (ddpm) | 80 | 30 | 15 |
| Índice hinchamiento en crisol | $7^{1/2}$ | 8 | $6^{3/4}$ |
| Materia volátil (% b.s.) | 19.0 | 17.8 | 17.6 |
| Cenizas (% b.s.) | 7.0 | 9.7 | 5.6 |
| | BT | M | PD |
| Fluidez (ddpm) | 1696 | 515 | 117 |
| Índice hinchamiento en crisol | $5^{3/4}$ | 7 | 8 |
| Materia volátil (% b.s.) | 26.6 | 27.2 | 22.1 |
| Cenizas (% b.s.) | 5.3 | 7.8 | 9.5 |
| | K | BP | |
| Fluidez (ddpm) | 282 | 56 | |
| Índice hinchamiento en crisol | $7^{1/4}$ | $7^{1/2}$ | |
| Materia volátil (% b.s.) | 33.9 | 38.5 | |
| Cenizas (% b.s.) | 7.3 | 14.0 | |

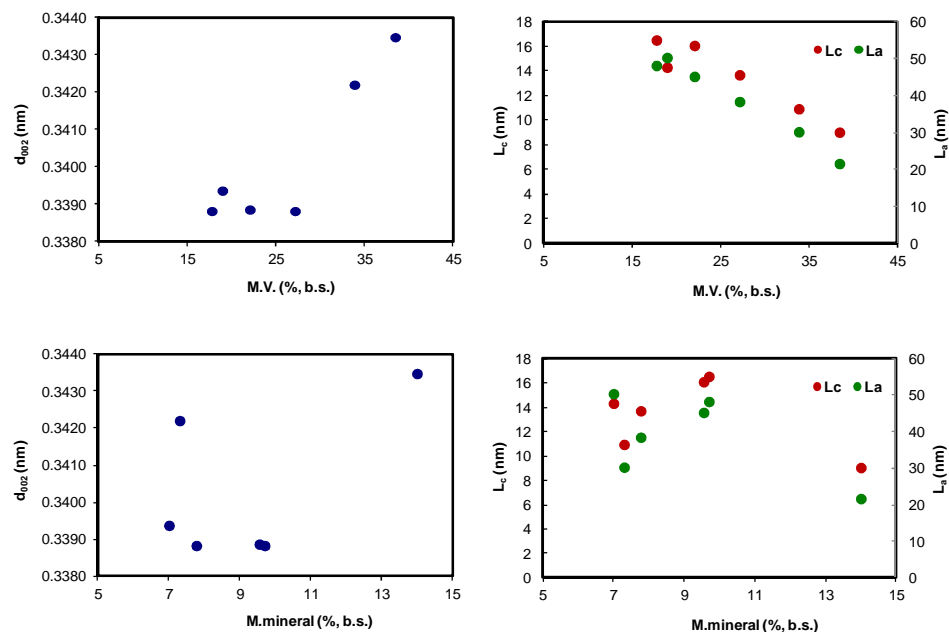


Figura 18. Representación de los parámetros cristalinos de las espumas grafitizadas a 2400 °C, frente al contenido en materia volátil y materia mineral de los carbones precursores.

Otro parámetro que puede influir sobre el proceso de grafitización es la materia mineral de los carbones precursores. Diversos estudios han demostrado que algunos metales presentes en los carbones (Si, Fe, Ti y Al) permiten catalizar la grafitización. A elevadas temperaturas estos elementos tienden a formar carburos en los extremos de las láminas aromáticas, los cuales, posteriormente, se descomponen, favoreciendo la formación de carbono grafitico [47]. De entre todos los carbones precursores evaluados en este trabajo, el carbón BP es el que posee un mayor contenido en cenizas, ~14%; sin embargo, la espuma obtenida a partir del mismo, 24BP, es la que presenta un menor desarrollo estructural, lo cual se atribuye a su elevado contenido en volátiles (38.5%). Para estudiar la influencia que puede llegar a tener la materia mineral en la grafitización de las espumas, los carbones precursores se agrupan según su contenido en volátiles. De este modo, en la **Figura 19**, se aprecia cómo en los carbones bajos y medios en volátiles, un

mayor contenido en cenizas favorece el crecimiento de las láminas de grafeno en la dirección del plano basal (mayor L_a), mientras que el tamaño de cristal L_c parece estar relacionado con las propiedades termoplásticas de los carbones. Una menor fluidez indica que las unidades estructurales poseen un elevado grado de aromatización y, por ello, se alcanza un mejor apilamiento de los planos aromáticos. Así, el grado de orden estructural en las espumas sigue la secuencia $24BU > 24NP > 24L$, para los carbones bajos en volátiles (14 - 22%), y $24PD > 24M > 24BT$, para los carbones medios en volátiles (22 - 31%) (**Figura 19**). Por otro lado, en los carbones altos en volátiles (31 - 42%), el contenido en cenizas no es un factor determinante del grado de orden estructural, siendo la fluidez el parámetro clave. No obstante, en la **Figura 19** se puede comprobar cómo la relación entre el tamaño de cristal L_c y la fluidez no sigue la tendencia esperada. En estos casos, las unidades estructurales básicas presentan un menor desarrollo, por lo que una mayor fluidez favorece su movilidad y que se alcancen mayores dominios moleculares y apilamientos.

En función de los resultados obtenidos, se puede concluir que los carbones bituminosos bajos en volátiles representan la mejor elección para lograr espumas con alto grado de grafitización, Cuanto mayor sea su contenido en materia mineral y menor su fluidez, mayores tamaños de cristal L_a y L_c se pueden alcanzar, respectivamente.

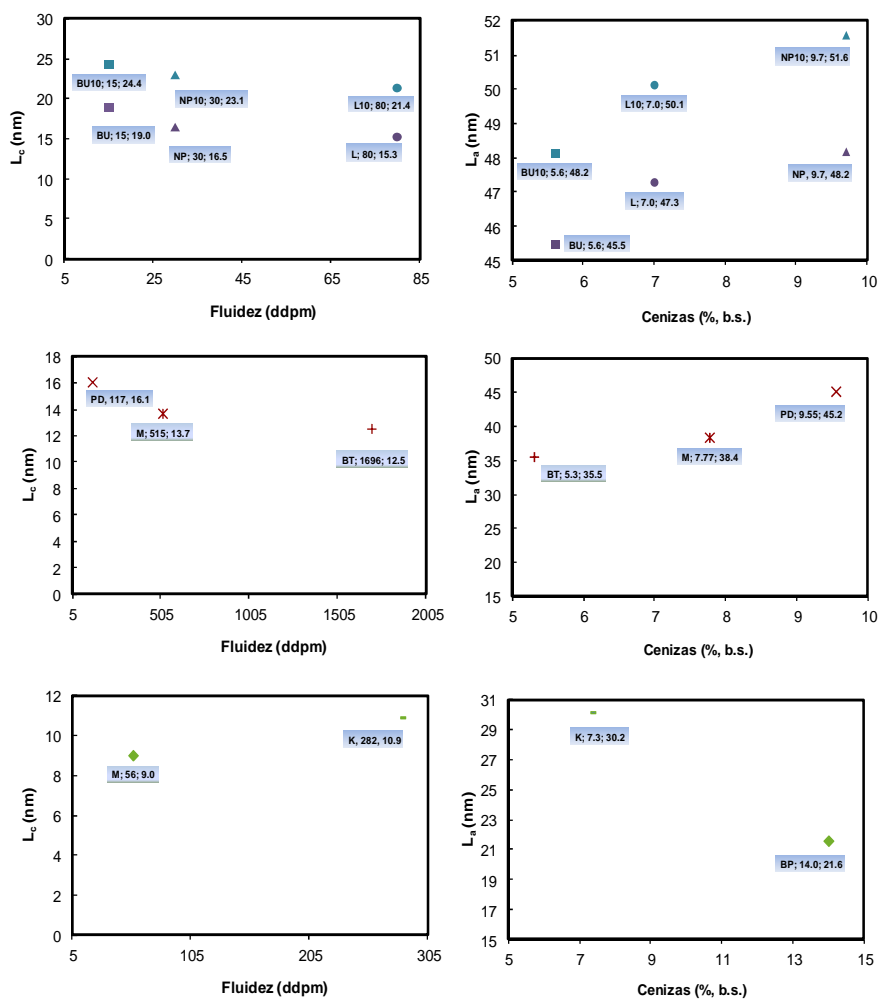


Figura 19. Relación entre las propiedades de los carbones precusores y los tamaños de cristal, L_c y L_a , de las espumas grafitizadas a 2400 °C.

3.2. CARACTERIZACIÓN DE LAS ESPUMAS DE CARBONO DOPADAS CON P

3.2.1. Caracterización estructural

Con el fin de determinar si el dopado con P afecta al orden estructural de las espumas se llevó a cabo un estudio mediante DRX. Los resultados obtenidos, que se recogen en la **Tabla 6**, demuestran que, tanto el tratamiento de oxidación química (etapa de funcionalización), como la posterior impregnación con el compuesto de fósforo (etapa de dopado), apenas modifican el grado de ordenamiento estructural.

Tabla 6. Parámetros cristalinos obtenidos mediante DRX.

| Muestra | d_{002} (nm) | L_c (nm) |
|-----------|----------------|------------|
| 23L | 0.3421 | 18.6 |
| 23L-N | 0.3423 | 18.8 |
| 23L-N-P | 0.3413 | 18.1 |
| 24L | 0.3386 | 19.8 |
| 24L-N | 0.3381 | 27.5 |
| 24L-APS | 0.3385 | 23.8 |
| 24L-N-P | 0.3385 | 22.4 |
| 24L-APS-P | 0.3381 | 25.9 |

3.2.2. Caracterización de la química superficial de las espumas funcionalizadas

Como se comentó en el apartado *experimental 2.4*, las espumas gráficas fueron sometidas a diversos tratamientos de oxidación química, con el objeto de favorecer la formación de enlaces entre el sustrato carbonoso y el P. Para conocer el tipo de funcionalidades desarrolladas en las espumas a través de estos tratamientos, se realizó un estudio superficial mediante XPS y TPD.

En la **Tabla 7**, se recoge la composición atómica de la superficie de las espumas estudiadas. Se puede observar cómo, tras los tratamientos de oxidación, aumenta la concentración de oxígeno en la superficie de las espumas, obteniéndose porcentajes variables en función del grado de ordenamiento de la espuma inicial y de la naturaleza del agente oxidante.

Tabla 7. Composición atómica (%) de las espumas determinada por XPS.

| Muestra | C 1s | O 1s | P 2p | Otros* | O/C |
|-----------|------|------|------|--------|------|
| 23L | 94.4 | 5.1 | - | 0.5 | 0.05 |
| 23L-N | 68.1 | 26.3 | - | 5.6 | 0.39 |
| 23L-N-P | 63.1 | 27.2 | 8.3 | 1.4 | 0.43 |
| 24L | 97.5 | 1.9 | - | 0.6 | 0.02 |
| 24L-N | 87.5 | 11.5 | - | 1.0 | 0.13 |
| 24L-APS | 77.0 | 19.6 | - | 3.4 | 0.26 |
| 24L-N-P | 73.0 | 19.8 | 4.6 | 2.6 | 0.27 |
| 24L-APS-P | 62.3 | 28.5 | 7.7 | 1.5 | 0.46 |

*Elementos inorgánicos procedentes de la materia mineral del carbón y de las impurezas de los reactivos.

Comparando los resultados obtenidos, se observa cómo la oxidación con ácido nítrico sobre la espuma 23L permite alcanzar la mayor relación O/C (0.39). Sin embargo, cuando se realiza este mismo tratamiento sobre la espuma 24L, se obtiene una relación de 0.13.

El ácido nítrico es un agente oxidante moderado, que actúa transformando los grupos superficiales hidroxilo y carbonilo presentes en las superficies carbonosas en especies más oxidadas, como grupos ácidos [48], y creando grupos funcionales oxigenados en los defectos presentes inicialmente. Al aumentar la temperatura de grafitización de las espumas desde 2300 hasta 2400 °C, aumenta el grado de desarrollo de la estructura cristalina tipo grafito, lo que conlleva la eliminación de defectos estructurales y oxígeno. Consecuentemente, la eficiencia del tratamiento con ácido nítrico sobre la espuma 24L disminuye drásticamente. Por otro lado, diversos estudios han puesto de manifiesto la mayor capacidad de oxidación del persulfato de amonio frente al ácido nítrico. Esta especie es capaz de generar grupos ácidos independientemente de la concentración de especies oxidadas presentes inicialmente en el material carbonoso [48], siendo, precisamente, esta cualidad la que permite aumentar la cantidad de oxígeno en la espuma 24L, a pesar de su alto grado de orden estructural.

En la **Figura 20**, se puede observar cómo la banda C 1s de las espumas 23L-N y 24L-APS se vuelve más asimétrica mostrando un hombro en torno a 289 eV, indicativo de un mayor grado de funcionalización respecto de la espuma 24L-N. A partir de la deconvolución de la banda C 1s se identifican 5 componentes (**Figura 20**). Los picos a 284.7 y 285.5 eV corresponden a carbono grafitico (C=C) y carbono alifático (C-C), respectivamente. Por su parte, los picos a 286.3, 287.5 y 288.8 eV corresponden a grupos hidroxilo/éter (C-OH/C-O-C), carbonilo (C=O) y carboxilo/éster (CO-O-H/C), respectivamente [49]. El incremento de la anchura del pico, C 1s grafitico, para las muestras 23L-N y 24L-APS, refleja un aumento del desorden en la superficie de las espumas más oxidadas.

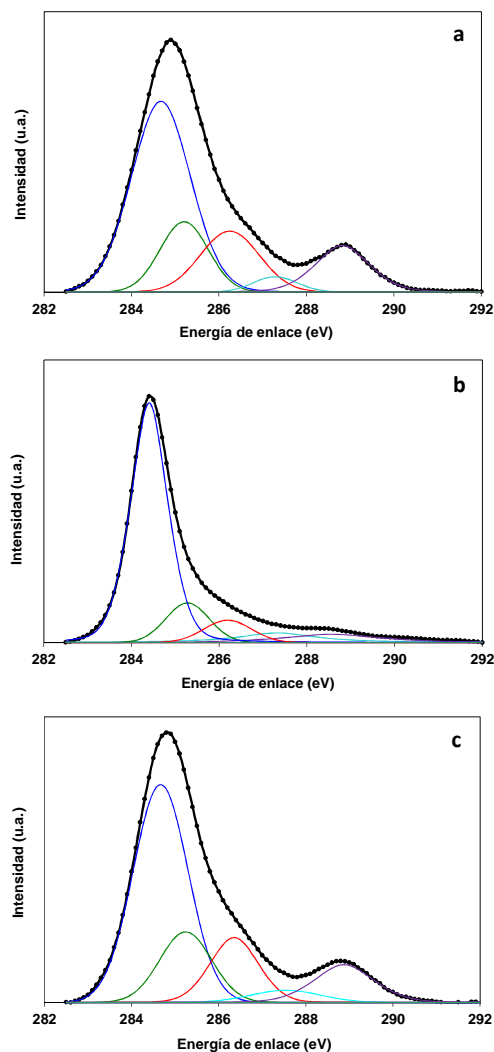


Figura 20. Espectros XPS de la banda C 1s de las espumas: (a) 23L-N, (b) 24L-N y (c) 24L-APS.

Debido a que los resultados de la deconvolución no aportan diferencias significativas entre las espumas 23L-N y 24L-APS, se procedió a realizar experimentos de desorción a temperatura programada (TPD), con el fin de obtener una información más detallada de las especies oxigenadas introducidas en las espumas.

La identificación de los picos de desorción puede ser complicada, ya que la temperatura puede variar en función de la textura del material, la rampa de calentamiento y el sistema empleado. Adicionalmente, la temperatura de descomposición de un mismo grupo funcional puede variar según su entorno químico. Por ejemplo, dos grupos carboxílicos adyacentes pueden formar un grupo anhídrido durante el experimento de desorción. No obstante, han sido establecidas unas pautas generales [50]. En la **Tabla 8**, se indican los intervalos de temperatura a los que se descomponen los diferentes tipos de grupos oxigenados presentes en materiales de carbono, así como el gas liberado al descomponerse (CO y/o CO₂).

Tabla 8. Tipos de grupos oxigenados presentes en materiales de carbono y su descomposición mediante TPD [50, 51].

| Grupo funcional | Gas desorbido | Temp. descomposición (°C) |
|-------------------|---------------------|---------------------------|
| Ácido carboxílico | CO ₂ | 100-400 |
| Lactona | CO ₂ | 350-667 |
| Peróxido | CO ₂ | 550-600 |
| Anhídrido | CO ₂ +CO | 350-657 |
| Pirona | CO ₂ +CO | 900-1200 |
| Fenol | CO | 550-837 |
| Éter | CO | 550-825 |
| Carbonilo | CO | 700-980 |
| Quinona | CO | 700-980 |

Los resultados obtenidos para las muestras 23L-N y 24L-APS se muestran en la **Figura 21**. Las curvas de TPD de la muestra 24L-N no se incluyen debido a que su concentración en oxígeno es tan pequeña que no permite obtener picos resolubles para los procesos de desorción de CO y CO₂. Los resultados obtenidos ponen de manifiesto como los diferentes tratamientos de oxidación incorporan funcionalidades de distinta naturaleza y en distinta proporción. De este modo,

mientras la espuma 23L-N presenta desorción de CO₂ a baja temperatura, correspondiente a grupos tipo ácido carboxílico, la muestra 24L-APS presenta una mayor cantidad de funciones oxigenadas que evolucionan a CO₂ en un intervalo de temperaturas superior (500-800 °C), lo cual indica que el APS induce la formación de grupos funcionales más estables de tipo lactona y anhídrido. Por otro lado, el tratamiento con ácido nítrico incorpora una mayor proporción de grupos que descomponen a CO. La desorción entre 600 y 700 °C está asociada a grupos fenólicos, mientras que, para los grupos carbonilo y quinona, esta tiene lugar en torno a 800 °C; a temperaturas superiores se relaciona con grupos pirona (**Tabla 8**).

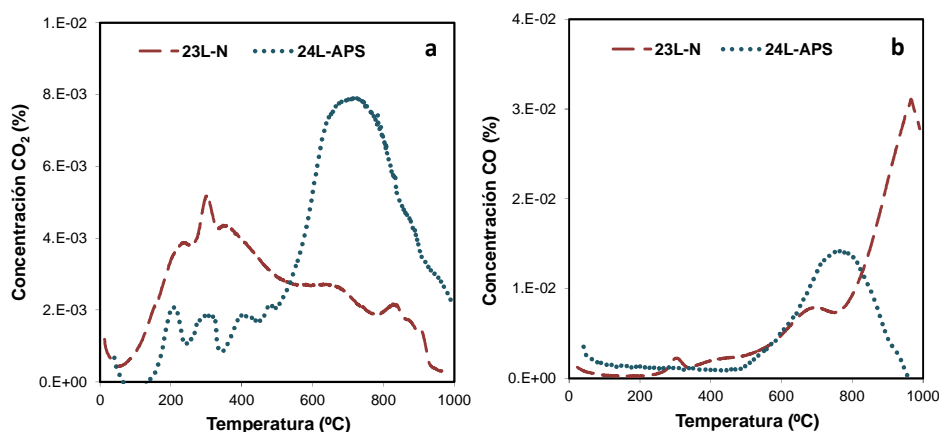


Figura 21. Perfiles de evolución de las espumas 23L-N y 24L-APS: (a) CO₂ y (b) CO.

3.2.3. Espumas impregnadas con POCl₃

La presencia de fósforo en la superficie de las espumas impregnadas ha sido verificada también mediante XPS. Como se muestra en la **Tabla 9**, el porcentaje de P depositado en las espumas tiende a aumentar a medida que aumenta la relación O/C en las espumas funcionalizadas. Así, mientras en la muestra 24L-N-P solo se ha logrado depositar un 4.5% de P, esta cantidad aumenta notablemente para las espumas 24L-APS-P (7.7%) y 23L-N-P (8.3%).

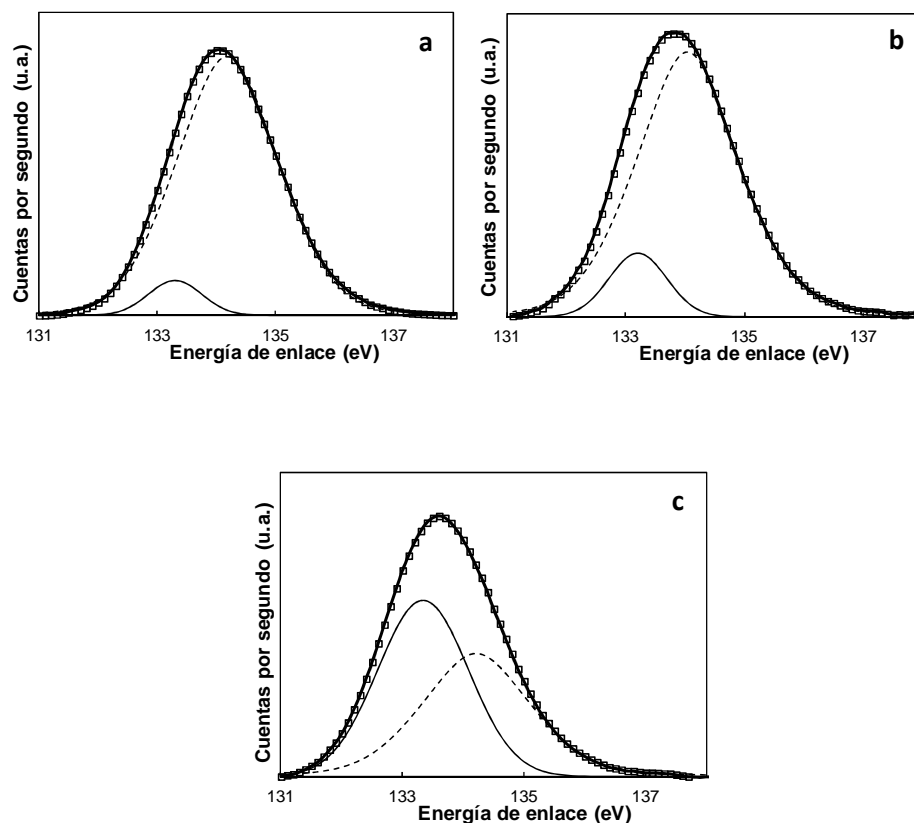


Figura 22. Espectros XPS de la banda P 2p de las espumas: (a) 23L-N-P, (b) 24L-N-P y (c) 24L-APS-P.

Además del contenido en P, también es importante conocer el tipo de enlace que se produce entre este elemento y la superficie carbonosa de las espumas. En el espectro de alta resolución de la banda P 2p, se distinguen dos picos (**Figura 22**). El pico en torno a 134.5 eV corresponde a un P unido a 4 átomos de O, a través de un enlace doble y tres sencillos (C-O-PO₃), mientras que el pico a 133.6 eV corresponde a un P unido a un átomo de C y tres de O (C-PO₃) [34]. La **Tabla 9** muestra los porcentajes obtenidos a partir de la deconvolución del espectro de alta resolución de la banda P 2p, para cada una de las espumas. En las espumas funcionalizadas con ácido nítrico, el P se encuentra depositado mayoritariamente a

través de enlaces C-O-PO₃ (> 90%). Sin embargo, al emplear el APS como agente oxidante (24L-APS-P), se produce un aumento en la concentración de enlaces C-PO₃ (54%).

Tabla 9. Distribución porcentual de los átomos de P determinada mediante XPS.

| Muestra | Tipo de P (eV) | |
|-----------|---------------------------|-----------------------------|
| | C-PO ₃ (133.6) | C-O-PO ₃ (134.7) |
| 23L-N-P | 6.4 | 95.6 |
| 24L-N-P | 11.2 | 88.8 |
| 24L-APS-P | 54.0 | 46.0 |

Estos resultados ponen de manifiesto la importancia que tiene la química superficial de las espumas sobre la eficacia del dopado con P, ya que no sólo determina la cantidad de P depositado, sino que también influye en el tipo de enlace formado. De este modo, se deduce que la presencia de grupos carboxílicos favorece la formación de enlaces C-O-P, mientras que los grupos lactona/anhídrido inducen la formación de enlaces C-P.

3.2.4. Espumas impregnadas con metafosfato de aluminio

Las imágenes de SEM obtenidas para las espumas 24L y 24L-APS-MP, que se muestra en la **Figura 23**, ponen de relieve la formación de un recubrimiento superficial tras el tratamiento con metafosfato.

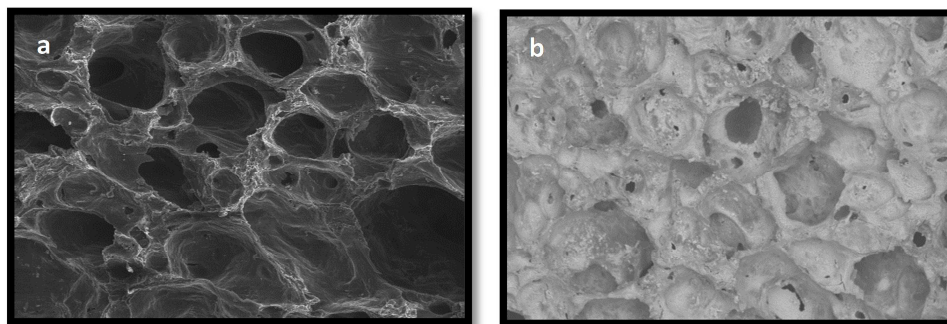


Figura 23. Imágenes de microscopía electrónica de las espumas: (a) 24L y (b) 24L-APS-MP.

Un análisis más detallado de la superficie mediante EDX permite comprobar que el recubrimiento está compuesto por O, Al y P (**Figura 24**). Se observa, además, una pequeña cantidad de Si, la cual puede asociarse a impurezas presentes en los compuestos comerciales de partida. La fase cristalina del recubrimiento se comprobó mediante DRX. En el difractograma (**Figura 24**), se detecta la presencia de una única fase identificada como $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ tipo A, caracterizada por una estructura cúbica, compuesta de 4 ciclos PO_4^{3-} tetraédricos, interconectados por Al en disposición octaédrica.

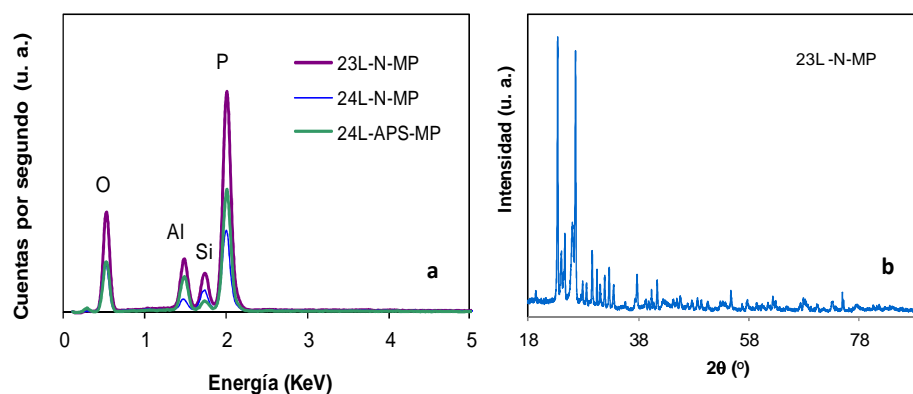


Figura 24. (a) Espectros de SEM-EDX de las espumas impregnadas con metafosfato de aluminio y (b) espectro de difracción de rayos X de la muestra 24L-APS-MP.

3.3. CARACTERIZACIÓN DE LAS ESPUMAS DE CARBONO DOPADAS CON BORO

A continuación, se exponen los resultados obtenidos en la caracterización química, textural y estructural de las espumas de carbono dopadas con boro. Al igual que en el caso de las espumas dopadas con P, se empleó el carbón L como precursor de las espumas. En esta sección las muestras se denominan siguiendo las pautas establecidas en el apartado *experimental 2.3*, de modo que, en la nomenclatura se refleja el porcentaje de B adicionado, el precursor de B utilizado y la temperatura del tratamiento térmico.

3.3.1. Influencia de las condiciones experimentales sobre la eficiencia del dopado con B

Tal y como se muestra en la **Tabla 10**, para una misma temperatura de grafitización, la concentración final de B en las espumas depende tanto del porcentaje inicial de B adicionado al carbón, como del precursor de B seleccionado. En el caso de las espumas dopadas con carburo u óxido de boro, la eficiencia del dopado se incrementa desde un 20 a un 60%, al aumentar la concentración inicial de 0.75 a 1.5%. Sin embargo, para concentraciones superiores a 2.5% la retención de B disminuye progresivamente hasta un 34%, para la espuma 10.0BO24. Las diferencias obtenidas entre los valores teóricos y los experimentales se deben a la migración del B durante los diferentes tratamientos térmicos, especialmente durante la grafitización. Así, una posible explicación de la menor eficiencia del dopado a elevadas concentraciones (> 2.5%), es que exista una mayor fracción de B superficial, el cual, durante el proceso de grafitización se elimina rápidamente sin interactuar con la materia carbonosa. Aun así, los valores de rendimiento en B para las espumas gráficas son similares a los hallados para otros materiales de carbono dopados (30-70%) [26].

Tabla 10. Contenido de B de las espumas gráficas y eficiencia del dopado.

| Muestra | B_{exp} (% en masa) | B_{teor} (% en masa) | B_{ef} (%) |
|-----------------|---------------------------------------|--|------------------------------|
| 0.0B24 | <0.05 | - | - |
| 0.7BO24 | 0.14 | 0.75 | 19 |
| 1.5BO24 | 0.88 | 1.50 | 59 |
| 2.5BO24 | 1.50 | 2.50 | 60 |
| 5.0BO24 | 2.20 | 5.00 | 44 |
| 7.5BO24 | 2.74 | 7.50 | 36 |
| 10.0BO24 | 3.40 | 10.0 | 34 |
| 0.7BC24 | 0.18 | 0.75 | 24 |
| 1.5BC24 | 0.92 | 1.50 | 61 |
| 2.5BC24 | 1.61 | 2.50 | 64 |
| 5.0BC24 | 2.80 | 5.00 | 56 |
| 0.0PB24 | <0.05 | - | - |
| 1.9PB24 | 0.43 | 1.95 | 22 |
| 4.5PB24 | 1.30 | 4.50 | 29 |
| 9.0PB24 | 5.63 | 9.00 | 62 |

B_{exp}: B determinado por ICP-MS

B_{teor}: B adicionado al carbón

B_{ef}: eficiencia del dopado

Por otro lado, el complejo piridín-borano posee una presión de vapor inferior a la de los compuestos inorgánicos de B, razón por la cual las espumas dopadas

1.9PB24 y 4.5PB24 presentan una baja retención ($< 30\%$). Sin embargo, la eficiencia del dopado aumenta significativamente a elevadas concentraciones. Así, para la muestra 9.0PB24 se logra superar el 60% y el porcentaje final de B es de 5.6%, valor muy superior al obtenido para el resto de espumas ($< 3.5\%$). Este hecho sugiere que el complejo induce una distribución de B en la espuma más homogénea que el óxido y el carburo de boro.

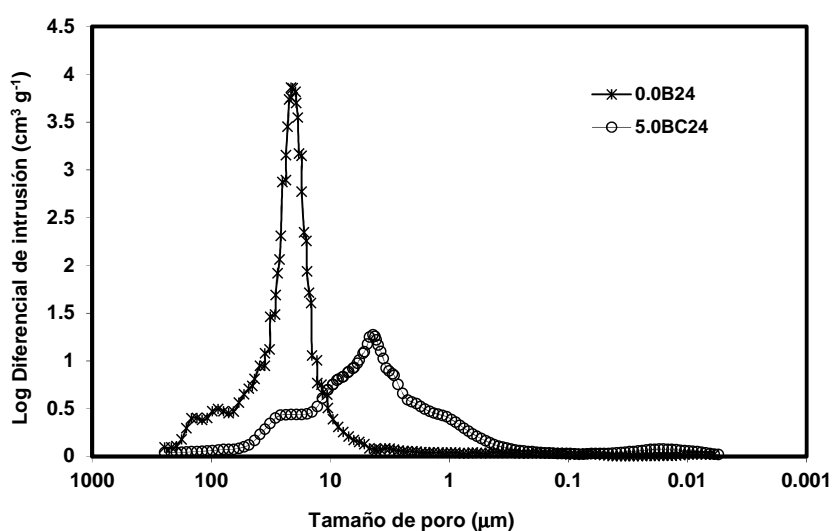
3.3.2. Influencia del dopado con B sobre la estructura macroporosa de las espumas

A modo comparativo, en la **Tabla 11**, se exponen los resultados obtenidos en los ensayos de porosimetría de Hg y picnometría de He, correspondientes a la espuma sin dopar 0.0B24 y la espuma dopada 5.0BC24. El dopado con B da lugar a un aumento en la densidad aparente, lo cual conlleva una disminución del porcentaje de porosidad abierta y del volumen de poros. Por otra parte, cuando se comparan las curvas de distribución de tamaño de poro de ambas espumas (**Figura 25**), se observa una mayor heterogeneidad de la porosidad (distribución más ancha) y una reducción del tamaño medio de poro (máximo de la curva), desde 20 a 4 μm , en la espuma dopada.

Estas variaciones en la estructura macroporosa de la espuma dopada se atribuyen a dos efectos: el aumento de la presión durante el espumado, desde 70 hasta 110 bar, y el mayor grado de aromatización de las espumas, como consecuencia del efecto catalítico del B sobre la grafitización. Este último punto se analiza detalladamente en el siguiente apartado.

Tabla 11. Propiedades de las espumas gráficas 0.0B24 y 5.0BC24.

| | 0.0B24 | 5.0BC24 |
|---|--------|---------|
| Densidad real (ρ_{He} , g cm ⁻³) | 1.95 | 2.00 |
| Densidad aparente (ρ_{Hg} , g cm ⁻³) | 0.47 | 0.57 |
| Porosidad abierta (ϵ , %) | 75.9 | 71.4 |
| Volumen total de poros (V_{Hg} , cm ³ g ⁻¹) | 1.62 | 1.25 |

**Figura 25.** Distribuciones de tamaño de poro correspondientes a las espumas 0.0B24 y 5.0BC24.

3.3.3. Influencia del B en los parámetros estructurales de las espumas gráficas

En las espumas carbonizadas a 1100 °C, la incorporación de B provoca una degradación estructural, como se deduce del aumento de la distancia entre planos, d_{002} (**Figura 26**). El desorden estructural aumenta conforme se eleva la

concentración de B, lo que sugiere que, a 1100 °C, el B no ocupa posiciones sustitucionales, sino que se encuentra localizado en posiciones intersticiales, generando, de este modo, defectos en la estructura carbonosa. A modo de ejemplo, en la **Figura 27**, se muestran los difractogramas obtenidos para las espumas 5.0BO11, 5.0BC11 y 9.0PB11. Se puede observar cómo, en el caso de las espumas 5.0BO11 y 5.0BC11, aparecen los picos característicos del B_2O_3 y B_4C . La intensidad de estas señales aumenta a medida que se incrementa la cantidad de B adicionada, motivo por el cual, para las espumas 7.5BO11 y 10.0BO11, resultó imposible determinar la anchura a media altura del pico 002. Por otro lado, para las espumas dopadas con el complejo piridín-borano, también se observa un aumento de la distancia entre planos; sin embargo, en el difractograma, no se detectan fases cristalinas correspondientes a compuestos de B. En estos casos, la pérdida de planaridad se atribuye a la presencia de átomos de B en posiciones intersticiales [52].

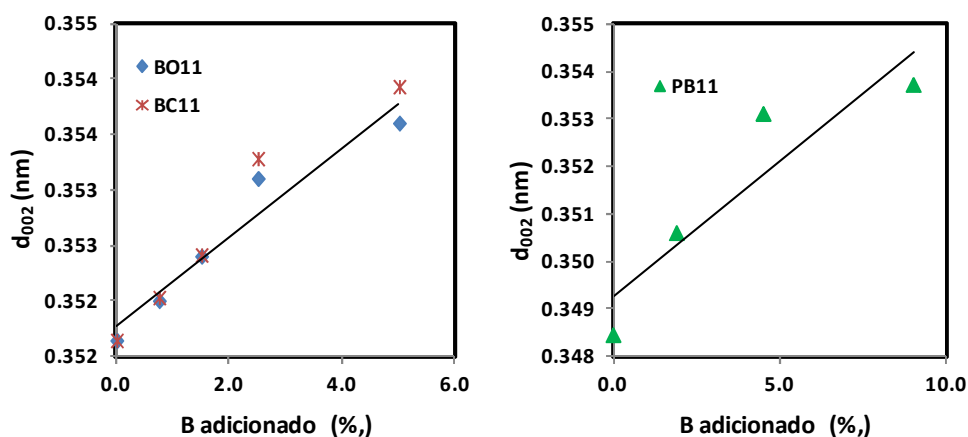


Figura 26. Relación entre el parámetro estructural d_{002} y la cantidad de B adicionada al carbón precursor, para las espumas carbonizadas a 1100 °C.

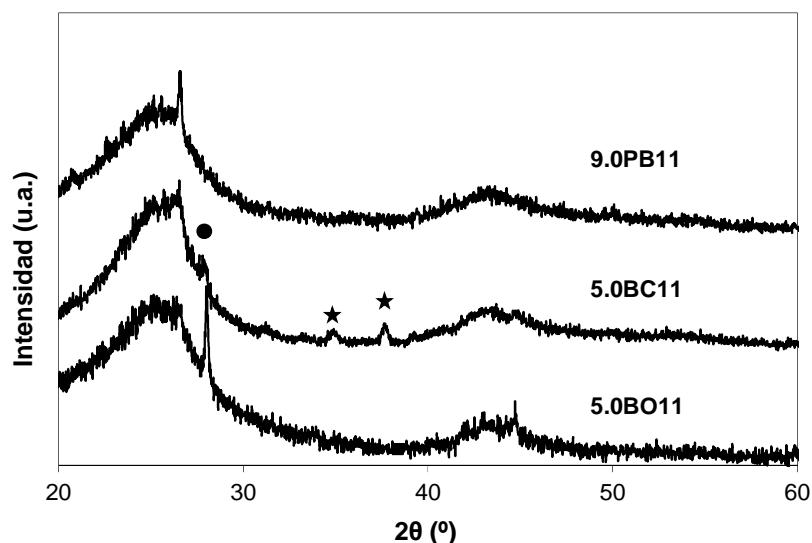


Figura 27. Espectro de DRX correspondiente a las espumas carbonizadas: 5.0BO11, 5.0BC11 y 9.0PB24. (★) B_4C ; (●) B_2O_3 .

Los resultados obtenidos mediante DRX para las espumas grafitizadas a 2400 °C confirman el efecto catalítico del B sobre la grafitización. Como se refleja en la **Tabla 12**, tras la etapa de grafitización, las espumas dopadas presentan un mayor grado de orden estructural que las espumas sin dopar, 0.0B24 y 0.0PB24, como se deduce de la disminución de la distancia entre planos y del mayor tamaño de los microcristales (valores de L_c y L_a). Además, en la **Figura 28**, se aprecia claramente cómo, a medida que aumenta la concentración inicial de B, los picos (002), (101), (004) y (112) se hacen más intensos y estrechos, al mismo tiempo que aumenta la separación entre los picos (100) y (101). Asimismo, cabe destacar que algunas de las espumas dopadas (5.0BO24, 7.5BO24, 10.0BO24, 5.0BC24 y 9.0PB24) presentan mejores parámetros estructurales que la espuma sin dopar tratada a 2800 °C (0.0B28) (**Tabla 12**).

Tabla 12. Parámetros cristalinos de las espumas gráficas.

| Muestra | d_{002} (nm) | L_c (nm) | L_a (nm) |
|-----------------|----------------------------------|------------------------------|------------------------------|
| 0.0B24 | 0.3386 | 19.8 | 53.1 |
| 0.0B28 | 0.3372 | 27.2 | 59.0 |
| 0.7BO24 | 0.3383 | 18.5 | 53.7 |
| 1.5BO24 | 0.3379 | 20.3 | 57.8 |
| 2.5BO24 | 0.3372 | 24.4 | 57.2 |
| 5.0BO24 | 0.3370 | 26.8 | 63.6 |
| 7.5BO24 | 0.3358 | 46.8 | 60.9 |
| 10.0BO24 | 0.3353 | 96.7 | >100 |
| 0.7BC24 | 0.3375 | 24.0 | 57.6 |
| 1.5BC24 | 0.3370 | 26.6 | 54.6 |
| 2.5BC24 | 0.3368 | 29.9 | 58.4 |
| 5.0BC24 | 0.3363 | 39.7 | 62.5 |
| 0.0PB24 | 0.3385 | 22.2 | 51.6 |
| 1.9PB24 | 0.3376 | 26.8 | 58.7 |
| 4.5PB24 | 0.3371 | 25.2 | 54.9 |
| 9.0PB24 | 0.3361 | 41.5 | 63.8 |

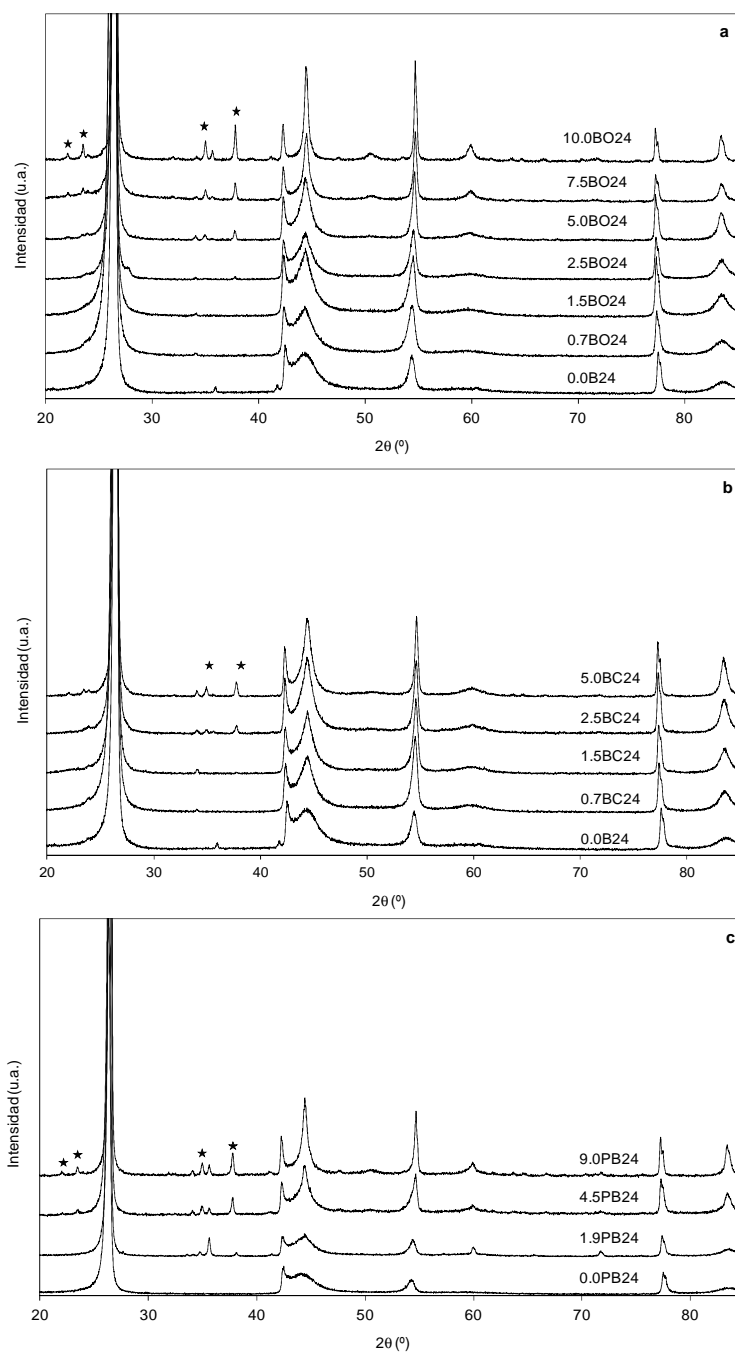


Figura 28. Espectros de DRX de las espumas gráficas dopadas: (a) óxido de boro; (b) carburo de boro; (c) complejo piridín-borano. (★) B_4C .

De forma simultánea, se observa un aumento en la intensidad de los picos correspondientes a B_4C , conforme aumenta la concentración de dopante. De acuerdo con otros trabajos, los resultados obtenidos indican que, para adiciones superiores al 2.5% de B, se supera el límite de solubilidad de dicho elemento en la estructura carbonosa y, por ello, el B en exceso tiende a formar carburo de boro. Sin embargo, esta hipótesis no explica por qué la muestra 10.0BO24 presenta las mejores características estructurales, puesto que los resultados obtenidos para otros materiales de carbono dopados reflejan un aumento del desorden estructural cuando el B supera su límite de solubilidad [53].

Con el objeto de determinar cómo se encuentra distribuido el B en las espumas, se realizó un análisis de su superficie mediante XPS. Cabe destacar que, en el caso de las espumas dopadas 0.7BO24, 0.7BC24 y 1.9PB24, no se obtiene la señal correspondiente a la banda B 1s, así como tampoco para las espumas sin dopar 0.0B11, 0.0B24, 0.0PB11 y 0.0PB24. Sin embargo, ha de señalarse que, mediante el análisis de ICP-MS, sí se detectó la presencia de B en todas las espumas dopadas. Así, para las muestras 0.7BO24, 0.7BC24 y 1.9PB24, se obtuvieron contenidos de 0.14, 0.18 y 0.43% en masa, respectivamente (**Tabla 10**). Este resultado sugiere que, a bajas concentraciones, el B se localiza preferentemente en el interior de la estructura, en vez de en posiciones superficiales.

A modo de ejemplo, en la **Tabla 13**, se registra la evolución de la composición superficial, antes y después de la grafitización, para las espumas 2.5BO, 2.5BC y 4.5PB. Cuando se emplean como dopantes los precursores inorgánicos de B, las espumas carbonizadas muestran una elevada proporción de B y O, la cual disminuye drásticamente tras la grafitización. Por otro lado, las espumas carbonizadas y dopadas con el complejo orgánico presentan una concentración de B muy inferior. Además, cabe destacar que, en estos casos, se produce la incorporación de N en una proporción similar a la del B (por ejemplo, ~ 2.8% en el caso de 4.5PB11).

Según diversos trabajos, el complejo piridín-borano permite incorporar B sustitucional a bajas temperaturas [23, 52], por lo que la mayor pérdida de B tiene lugar durante la formación de la espuma verde o en la carbonización a 1100 °C; sin embargo, para los precursores inorgánicos, esta se produciría durante la etapa de grafitización. Este hecho explica por qué durante la grafitización, la espuma 4.5PB11 presenta una pérdida de B inferior (60%) a las espumas 2.5BO11 y 2.5BC11 (~ 92%).

Tabla 13. Composición atómica superficial (%) determinada mediante XPS, para la serie de espumas: 2.5BO, 2.5BC y 4.5PB, tratadas térmicamente a 1100 y 2400 °C.

| Muestra | C | O | B | N | Otros |
|----------------|-------|-------|-------|------|-------|
| 2.5BO11 | 45.52 | 33.98 | 14.48 | 0.33 | 5.69 |
| 2.5BO24 | 96.98 | 2.10 | 0.92 | - | - |
| 2.5BC11 | 56.39 | 24.41 | 12.48 | 0.31 | 6.41 |
| 2.5BC24 | 96.37 | 2.52 | 1.01 | - | - |
| 4.5PB11 | 80.43 | 11.38 | 2.76 | 2.83 | 2.60 |
| 4.5PB24 | 94.64 | 3.03 | 1.10 | 1.27 | - |

El análisis del espectro B 1s de alta resolución permitió corroborar que, en las espumas dopadas con compuestos inorgánicos de B, la incorporación del B a la estructura carbonosa tiene lugar durante la etapa de grafitización. Como se puede observar en la **Figura 29**, para las espumas 2.5BO11 y 2.5BC11, la banda B 1s se localiza ~ 193.5 eV, lo cual es característico del enlace B-O [41], mientras que, tras el tratamiento térmico a 2400 °C, se produce un desplazamiento hacia valores de energía más bajos, situándose en ~ 188 eV. Esta señal puede descomponerse en 4 componentes: clusters de boro (186.2 eV), carburo de boro (187.5 eV), B sustitucional (B-C) (187.5 eV) y especies de B trigonal oxidadas (BC₂O, BCO₂) (190.2 eV) [54, 55].

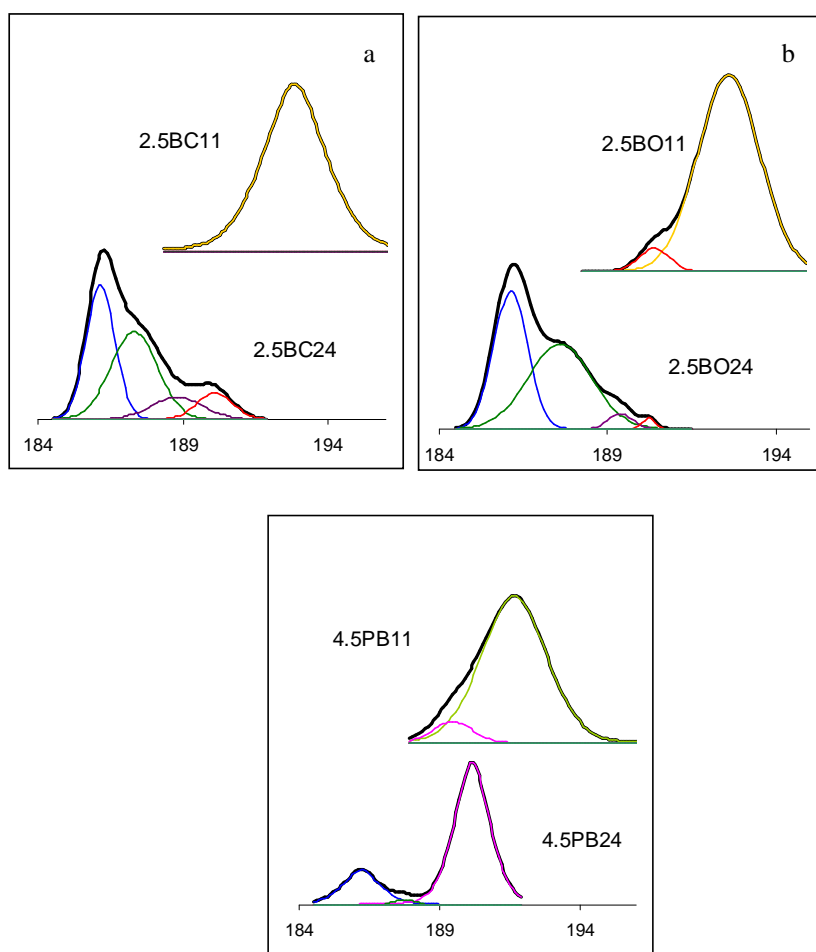


Figura 29. Espectros B 1s de alta resolución (XPS) de las espumas dopadas: (a) 2.5BO11/2.5BO24, (b) 2.5BC11/2.5BC24 y (c) 4.5PB11/4.5PB24.

En las **Tablas 14 y 15**, se muestra la proporción de cada una de las fases de B presentes en las espumas. Se puede observar cómo, a medida que aumenta la concentración de dopante, se incrementa, tanto la proporción de B sustitucional, como la de carburo de boro. Sin embargo, esta tendencia no sigue el comportamiento observado para otros materiales de carbono dopados (grafitos, breas, semicoques, etc.). Concretamente, en esos casos, el B tiende a localizarse

inicialmente en posiciones sustitucionales, hasta alcanzar su máxima solubilidad en la estructura carbonosa y, una vez superado este límite, se produce la migración del B en exceso hacia otras fases, principalmente como carburo de boro.

Tabla 14. Distribución superficial de B en las espumas gráficas dopadas con óxido y carburo de boro (en % atómico total, determinado por XPS).

| Muestra | B (% at.) | Tipo de B (eV) | | | |
|-----------------|-----------|---------------------|-----------------------------|----------------|------------------------------|
| | | Clusters (186.2) | B ₄ C (187.5) | B-C (188.8) | BC ₂ O (190.2) |
| 1.5BO24 | 0.62 | 0.48 | 0.09 | 0.05 | - |
| 2.5BO24 | 1.10 | 0.48 | 0.46 | 0.15 | 0.01 |
| 5.0BO24 | 1.24 | 0.46 | 0.58 | 0.19 | 0.02 |
| 7.5BO24 | 1.53 | 0.46 | 0.69 | 0.38 | - |
| 10.0BO24 | 1.90 | 0.63 | 0.79 | 0.48 | - |
| 1.5BC24 | 0.88 | 0.56 | 0.25 | 0.06 | - |
| 2.5BC24 | 1.16 | 0.44 | 0.47 | 0.13 | 0.11 |
| 5.0BC24 | 1.22 | 0.35 | 0.56 | 0.30 | 0.01 |

Tabla 15. Distribución superficial de B en las espumas gráficas dopadas el complejo piridín-borano (en % atómico total, determinado por XPS).

| Muestra | B (% at.) | Tipo de B (eV) | | | |
|----------------|-----------|---------------------|-----------------------------|----------------|------------------------------|
| | | Clusters (186.2) | B ₄ C (187.5) | B-N (188.8) | BC ₂ O (190.2) |
| 4.5PB24 | 1.10 | 0.19 | 0.02 | 0.89 | - |
| 9.0PB24 | 2.05 | 0.11 | 0.17 | 1.77 | - |

La explicación se encuentra, probablemente, en la estructura macroporosa que poseen las espumas de carbono. De este modo, debido al gran volumen de poros existente, el B tiene preferencia por acomodarse en los poros en forma de clusters,

en lugar de incorporarse a la estructura carbonosa. Asimismo, al aumentar la concentración de B, se fuerza su transferencia hacia otras fases. Esta hipótesis explica el motivo por el cual la concentración de clusters se mantiene aproximadamente constante en todas las espumas y se produce un aumento simultáneo de la concentración de B sustitucional y carburo de boro, conforme aumenta la concentración de B adicionado inicialmente. Además, también permite explicar porque el orden estructural de las espumas aumenta a medida que se eleva la concentración de dopante, a diferencia de los resultados obtenidos en otros carbones dopados, en los cuales, la distancia entre planos aumenta al emplear concentraciones superiores al 5% de B, como consecuencia de la formación del carburo de boro en posiciones intersticiales.

Tal y como se comentó anteriormente, al emplear como dopante el complejo piridín-borano, se produce de forma simultánea la incorporación de N a las espumas. De hecho, en la **Figura 29**, donde se muestra el espectro B 1s de la espuma 4.5PB11, se identifican dos componentes. El pico mayoritario corresponde al enlace O-B-N (192.3 eV) y el de menor intensidad al enlace C-B-N (190.1 eV) [52]. Después del tratamiento a 2400 °C, el pico a 193.2 eV desaparece por completo y el enlace B-N se convierte en el componente en mayor proporción. Además, también se aprecia la formación de una pequeña cantidad de clusters y carburo de boro. Estos resultados confirman que el complejo piridín-borano es capaz de introducir B sustitucional a baja temperatura, durante la carbonización a 1100 °C.

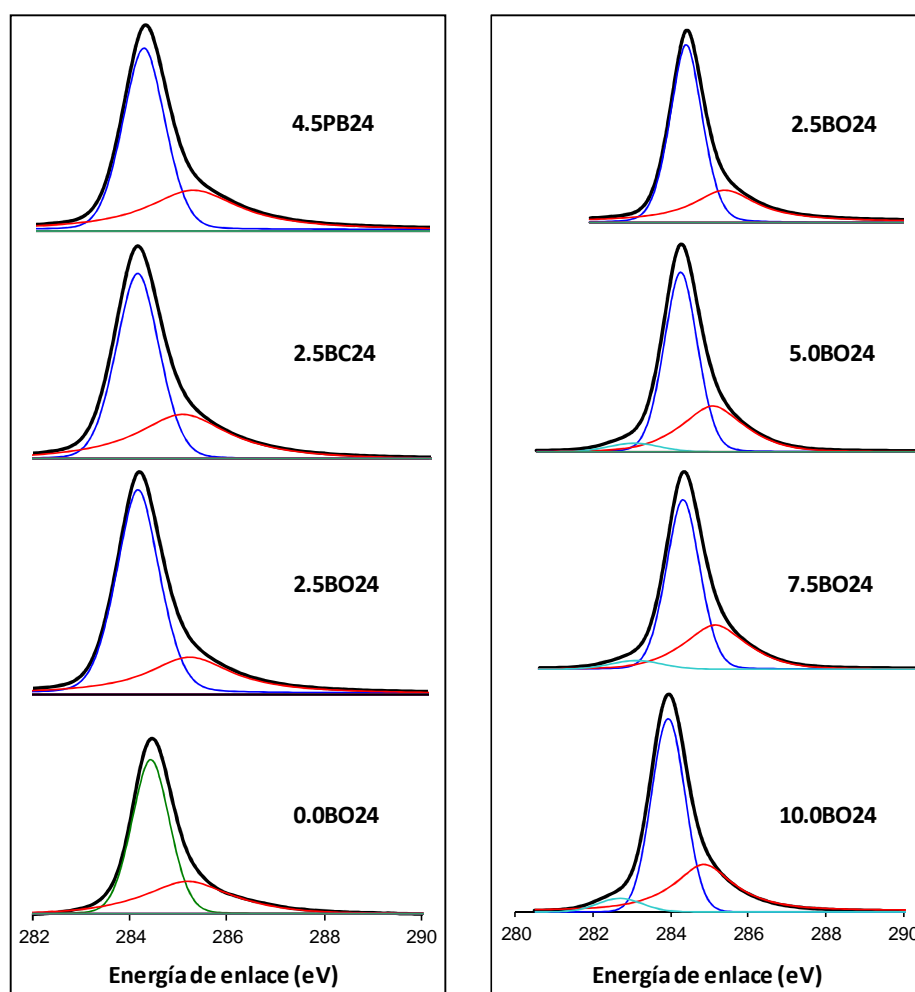


Figura 30. Espectros de XPS C 1s de las espumas gráficas.

En la **Figura 30**, se muestra cómo el dopado con B también provoca cambios en el espectro C 1s de las espumas. El espectro de alta resolución C 1s de la espuma sin dopar, 0.0B24, muestra un pico principal a 284.4 eV, correspondiente al C gráfico, además de un pico de menor intensidad a mayor energía, debido a la presencia de enlaces C-O. En las espumas dopadas, el pico C 1s se desplaza hacia valores de energía inferiores (~283.8 eV), como consecuencia de la disminución de la energía del nivel de Fermi, inducida por el B sustitucional. En este sentido,

Shirasaki y col. asignaron el pico a 283.8 eV a átomos de C en el plano que no poseen átomos de B enlazados directamente y el pico a 282.6 eV al enlace C-B en el plano [27]. Así, en el caso de las espumas 5.0BO24, 7.5BO24, 10.0BO24, se puede apreciar la presencia de este tipo de enlace (**Figura 30**). De este modo, se confirma cómo, a medida que aumenta la concentración de B inicial, se incrementa la proporción de B sustitucional.

Las espumas gráficas muestran un espectro Raman de primer orden (1200-1700 cm^{-1}) típico de materiales con elevado grado de ordenamiento estructural (con una estructura ordenada) (**Figura 31**). En el espectro, se aprecian 3 bandas: la banda G o gráfica ($\sim 1580 \text{ cm}^{-1}$); la banda D, asociada a defectos/imperfecciones estructurales ($\sim 1350 \text{ cm}^{-1}$), y la banda D', que aparece como un hombro de la banda principal gráfica ($\sim 1620 \text{ cm}^{-1}$).

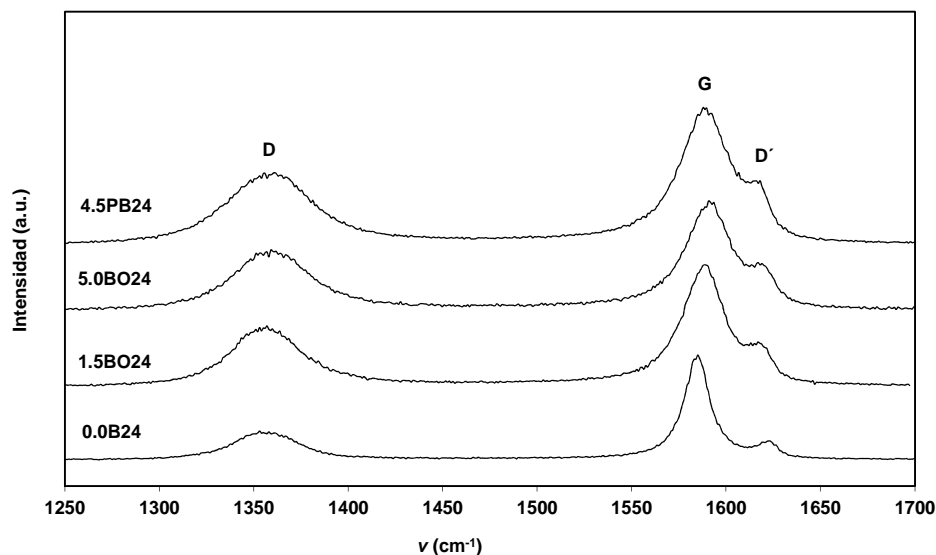


Figura 31. Espectro Raman de primer orden correspondiente a las espumas gráficas: 0.0BO24, 1.5BO24, 5.0BO24 y 4.5PB24.

Contrariamente a los resultados obtenidos mediante DRX, las espumas dopadas presentan una mayor cantidad de defectos estructurales, como se deduce

de la mayor intensidad de las bandas D y D'. Esta discrepancia se debe a que la información proporcionada por ambas técnicas es complementaria y no equivalente, ya que no poseen la misma sensibilidad a la hora de detectar una distorsión. La orientación de los microcristales tiene una gran influencia sobre la banda D, mientras que no afecta a las medidas de DRX, en donde los microcristales sobre los que se promedia están orientados al azar en todas las direcciones [56]. Además del grado de orientación de los cristales, la banda D también está asociada a otros factores, como pueden ser la presencia de carbonos sp^3 , de vacantes atómicas y/o de especies dopantes en posiciones intersticiales.

Según estudios previos, la presencia del B en posiciones sustitucionales provoca una ondulación en las láminas de grafeno, como consecuencia de la mayor longitud del enlace C-B frente al enlace C-C [57, 58]. Esta distorsión en la red gráfica causa una reducción de la simetría local y, por tanto, origina un aumento de la intensidad de la banda D.

La relación entre las bandas del espectro de primer orden, I_D/I_t ($I_t = I_G + I_D + I_{D'}$, siendo I_G , I_D y $I_{D'}$ la intensidad de las bandas G, D y D', respectivamente) es un parámetro que suele emplearse para determinar el grado de orientación cristalina de los materiales de carbono [59]. Si bien las espumas dopadas presentan valores de I_D/I_t (37.0-41.6) superiores a la espuma sin dopar (25.0), no se ha podido establecer una relación directa entre la concentración de B y el valor de dicho parámetro (**Figura 32**). No obstante, para las espumas dopadas con el óxido y el carburo de boro se ha obtenido una mayor heterogeneidad en las muestras a medida que aumenta la concentración de B, como se deduce de la mayor desviación en los datos (20 medidas por muestra). Esta mayor heterogeneidad se debe a que, a medida que se incrementa la proporción de B, aumenta la probabilidad de encontrar partículas con más defectos, las cuales coexisten con otras de elevado orden tridimensional. Por otra parte, cabe destacar la baja dispersión hallada para la espuma 9.0PB24, a pesar de ser esta la espuma que posee un mayor contenido final

de B. Este resultado parece indicar que el complejo orgánico favorece una distribución más homogénea de B en la estructura carbonosa, de tal modo que, en la mayoría de las medidas, el haz incide en una partícula que contiene B en sus proximidades.

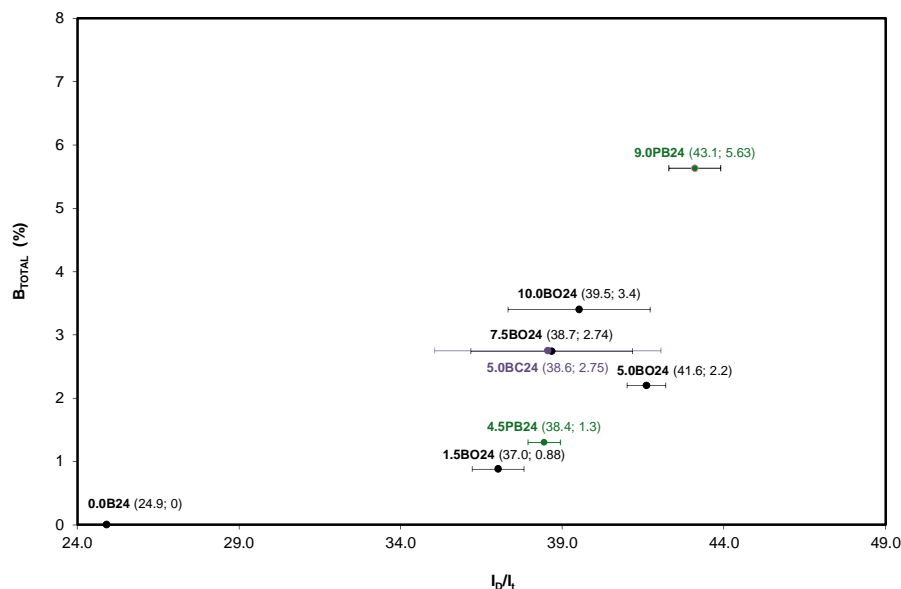


Figura 32. Relación entre I_D/I_t y el porcentaje de B total determinado mediante ICP-MS.

3.4. ESTUDIO COMPARATIVO DEL ORDEN ESTRUCTURAL ALCANZADO EN DIVERSAS ESPUMAS GRAFÍTICAS

En la **Tabla 16**, se muestra una comparación de los parámetros cristalinos correspondientes a algunas de las espumas sintetizadas en este trabajo, frente a diversas espumas derivadas de breas. A simple vista, destaca que las espumas derivadas de breas poseen un tamaño de cristal en la dirección del plano normal mayor que en el plano basal ($L_c \gg L_a$), mientras que, cuando se emplean como precursores carbonos bituminosos, se obtiene una tendencia opuesta ($L_a \gg L_c$). El mayor tamaño de cristal L_a obtenido en las espumas derivadas de carbonos se

atribuye a la presencia de materia mineral en los precursores, cuyo efecto catalítico sobre el crecimiento de los cristales en la dirección basal ha sido demostrado en el apartado 1.5.2. De este modo, incluso a bajas temperaturas de grafitización, 2400 °C, se obtienen tamaños muy superiores. Así, por ejemplo, la espuma L24 presenta un valor de L_a de 53 nm, frente a los 18-27 nm obtenidos para las espumas derivadas de breas y grafitizadas entre 2600 y 2800 °C.

Tabla 16. Parámetros cristalinos de diversas espumas de carbono gráficas.

| Material | Muestra | Temp. (°C) | d_{002} (nm) | L_c (nm) | L_a (nm) |
|---|---------------------|-------------|----------------|-------------|----------------|
| Espumas derivadas de breas de mesofase | Conoco ^a | 2800 | 0.3360 | 51 | 20 |
| | ARA24 ^a | 2800 | 0.3354 | 82 | 18 |
| | MPCF ^b | 2800 | n.i. | 34 | 27 |
| | MPCF ^c | 2600 | 0.3375 | 40 | 13 |
| Espumas derivadas de carbones bituminosos sin dopar | L24 | 2400 | 0.3386 | 19.8 | 53.1 |
| | L28 | 2800 | 0.3372 | 27.2 | 59.0 |
| | NP28 | 2800 | 0.3370 | 28.4 | 60.6 |
| Espumas derivadas del carbón L dopadas con B | 5.0BO24 | 2400 | 0.3370 | 26.8 | 63.6 |
| | 5.0BO28 | 2800 | 0.3364 | 40.9 | 63.6 |
| | 5.0BC24 | 2400 | 0.3363 | 39.7 | 62.5 |
| | 7.5BO24 | 2400 | 0.3358 | 46.8 | 60.9 |
| | 10.0BO24 | 2400 | 0.3353 | 96.7 | >100 |
| | 9.0PB24 | 2400 | 0.3361 | 41.5 | 63.8 |

^a Klett y col. [60]; ^b Li y col. [61]; ^c Wang y col. [62].

Por otro lado, las espumas derivadas de breas poseen un mayor ordenamiento en la dirección del eje z , con valores de L_c comprendidos entre 34 y 82 nm, mientras que las derivadas de carbones (sin dopar) no superan los 30 nm. Durante el espumado, el stress generado por el crecimiento de las burbujas fuerza a las

estructuras aromáticas a alinearse a lo largo de los ligamentos, dando lugar a un mayor apilamiento de los planos grafíticos y favoreciendo, por tanto, el crecimiento en la dirección del eje z. Debido al mayor contenido en carbono y grado de aromatización que poseen las breas frente a los carbones se alcanzan mayores apilamientos en las espumas derivadas de breas. No obstante, debido al efecto catalítico del B sobre la grafitización, en las espumas dopadas se logran alcanzar valores comparables de L_c . Cabe destacar el caso de la espuma 10.0BO24, cuyo orden estructural es incluso mayor que el de las espumas comerciales Conoco y ARA24.

Considerando los excelentes parámetros cristalinos que presentan las espumas dopadas con boro y teniendo en cuenta el menor coste e impacto ambiental del proceso de síntesis, en comparación con las breas, la utilización de carbones bituminosos constituye una alternativa muy atractiva para diversas aplicaciones. En los siguientes apartados, se evaluará su potencial aplicación como ánodos en baterías ión-litio y su resistencia frente a la oxidación.

3.5. RESISTENCIA A LA OXIDACIÓN DE LAS ESPUMAS DE CARBONO

Como se indicó en el *apartado 1.5.1.1*, la adición de diferentes heteroátomos, como el B y el P, ha demostrado ser efectiva en la protección de los materiales carbonosos frente a la oxidación a elevadas temperaturas. En los siguientes apartados se exponen los resultados obtenidos, en los ensayos termogravimétricos, para las espumas de carbono dopadas en este trabajo.

3.5.1. Espumas dopadas con P

Los resultados obtenidos a partir de las curvas de TG, que se presentan en la **Tabla 17**, son: la temperatura de ignición (temperatura de inicio de pérdida de masa), la temperatura a la que se produce una pérdida de masa del 10% y el

porcentaje de masa residual al final del ensayo (cuando se alcanza una temperatura de 1200 °C).

Tabla 17. Resultados del análisis termogravimétrico de las espumas.

| Muestra | Temp. inicio oxidación (°C) | Temp. pérdida masa 10% (°C) | Masa residual a 1100 °C (%) |
|------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| 23L | 600 | 685 | 6.4 |
| 23L-N-P | 759 | 900 | 6.3 |
| 23L-N-MP | 816 | 950 | 24.7 |
| 24L | 712 | 840 | 0.0 |
| 24L-N- P | 756 | 870 | 0.0 |
| 24L-N-MP | 792 | 915 | 6.2 |
| 24L-APS-P | 808 | 890 | 0.0 |
| 24L-APS-MP | 838 | 949 | 26.3 |

En la espuma grafitizada a 2300 °C (23L), la gasificación comienza a 600 °C, mientras que, en el caso de la espuma grafitizada a 2400 °C (24L), la oxidación se inicia a 712 °C. Este incremento superior a 100 °C en la temperatura de gasificación se debe al menor número de centros activos que posee la espuma 24L, como consecuencia de su mayor orden estructural (**Tabla 6**).

Por otro lado, en la **Tabla 17**, se refleja la capacidad del P para aumentar la resistencia frente a la oxidación de las espumas gráficas. Sin embargo, los resultados obtenidos difieren notablemente en función del precursor de P y del método de funcionalización empleado. El P aporta una inhibición en superficie; por tanto, su capacidad inhibidora estará directamente relacionada con la cantidad de P depositado y, en consecuencia, con la química superficial del material carbonoso.

Aunque son diversas las investigaciones realizadas sobre el papel inhibidor que ejercen los compuestos de P sobre la oxidación de los materiales de carbono, no

existen estudios que relacionen la interacción C/P con la química superficial del material carbonoso [22, 34]. Por tanto, en los siguientes apartados, se intentará establecer una relación entre el tipo de enlace formado, los grupos funcionales oxigenados del sustrato carbonoso y su resistencia a la oxidación.

3.5.1.1. Espumas impregnadas con oxiclورو de fósforo

Cuando se lleva a cabo el dopado con oxiclورو de fósforo sobre la espuma 23L-N, se produce un aumento en su temperatura de ignición, superior a 150 °C, respecto a la espuma sin dopar; sin embargo, cuando este mismo tratamiento se realiza sobre la espuma 24L-N, el incremento observado es de tan solo 40 °C. Por su parte, la espuma 24L-APS-P muestra un incremento de 96 °C. La **Figura 33** refleja la existencia de una relación entre la cantidad de P depositado en las espumas y el incremento observado en la temperatura inicial de oxidación respecto a la espuma sin dopar.

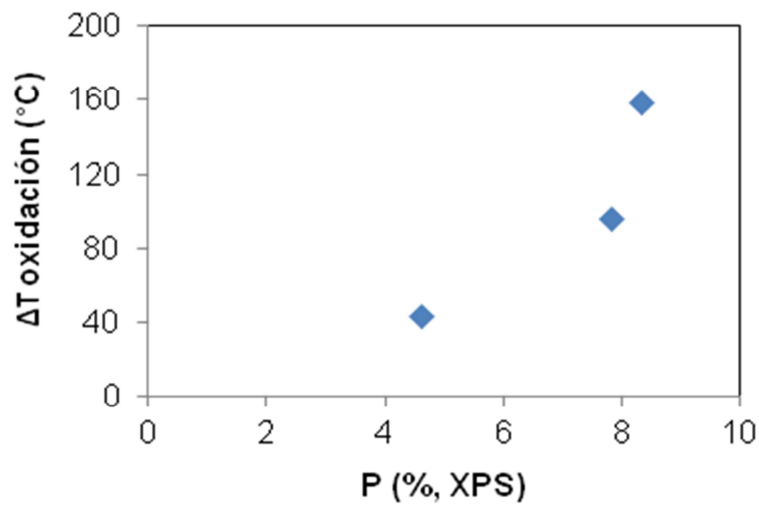


Figura 33. Representación de la concentración de P en la superficie de las espumas, frente al incremento en la temperatura de oxidación.

La caracterización de las espumas dopadas, mostrada en el *apartado 1.6.*, así como los resultados obtenidos del análisis termogravimétrico, permiten concluir que la mayor estabilidad térmica de las espumas dopadas con oxiclорuro de fósforo se produce como consecuencia del envenenamiento de los centros activos, mediante la formación de enlaces C-P y C-O-P.

En las muestras 23L-N-P y 24L-N-P, la oxidación comienza alrededor de los 750 °C, mientras que la espuma 24L-APS-P presenta una mayor resistencia térmica, superando los 800 °C sin que se produzca pérdida de masa. Tal y como se observó en los espectros de XPS (**Figura 22**), en el caso de las espumas activadas con ácido nítrico, la contribución mayoritaria procedía del enlace C-O-P, sin embargo cuando la activación se lleva a cabo con persulfato de amonio, predomina la formación de enlaces C-P. Estos resultados indican que el enlace C-P es más estable que el enlace C-O-P, lo cual concuerda con su mayor energía de disociación [34].

Por otro lado, aunque la espuma 24L-APS-P presenta una mayor temperatura de ignición, una vez que se inicia la oxidación, esta ocurre a una mayor velocidad, tal y como indica la mayor pendiente de su curva TG (**Figura 34**). Durante la oxidación de los materiales de carbono, además de la formación de grupos oxigenados en su superficie, también pueden generarse nanocanales o nanoporos, incrementando su área superficial activa [63]. En los estadios iniciales, la combustión se produce preferentemente en los centros activos, por lo que la mayor presencia de enlaces C-P en la espuma 24L-APS-P retarda su temperatura de ignición. Sin embargo, a medida que la reacción avanza, la mayor área superficial activa de la muestra originada por el tratamiento con persulfato permite que el oxígeno acceda con más facilidad a toda la estructura de la espuma, y, por tanto, que la degradación sea más rápida.

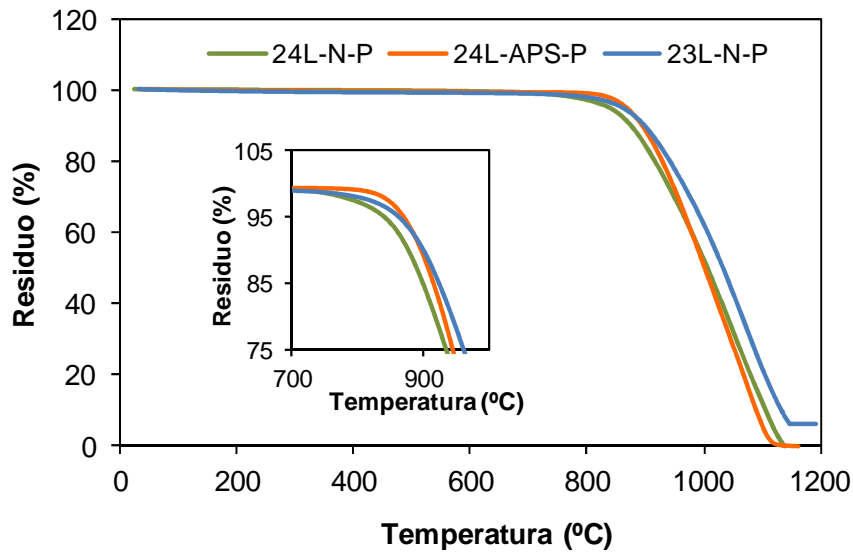


Figura 34. Curva TG de las espumas impregnadas con POCl_3 .

3.5.1.2. Espumas recubiertas con metafosfato de aluminio

Comparando las curvas TG de las espumas dopadas con oxiclورو de fósforo frente a las recubiertas con metafosfato de aluminio (**Figura 35**), se pone de relieve cómo el empleo de un recubrimiento como sistema de protección frente a la oxidación permite alcanzar temperaturas superiores.

El principal inconveniente que presenta el empleo de recubrimientos es que su coeficiente de expansión térmica difiere del que posee el material carbonoso, por lo que, después de una exposición muy prolongada, pueden producirse fisuras en el recubrimiento, originando una exposición del material al O_2 a altas temperaturas.

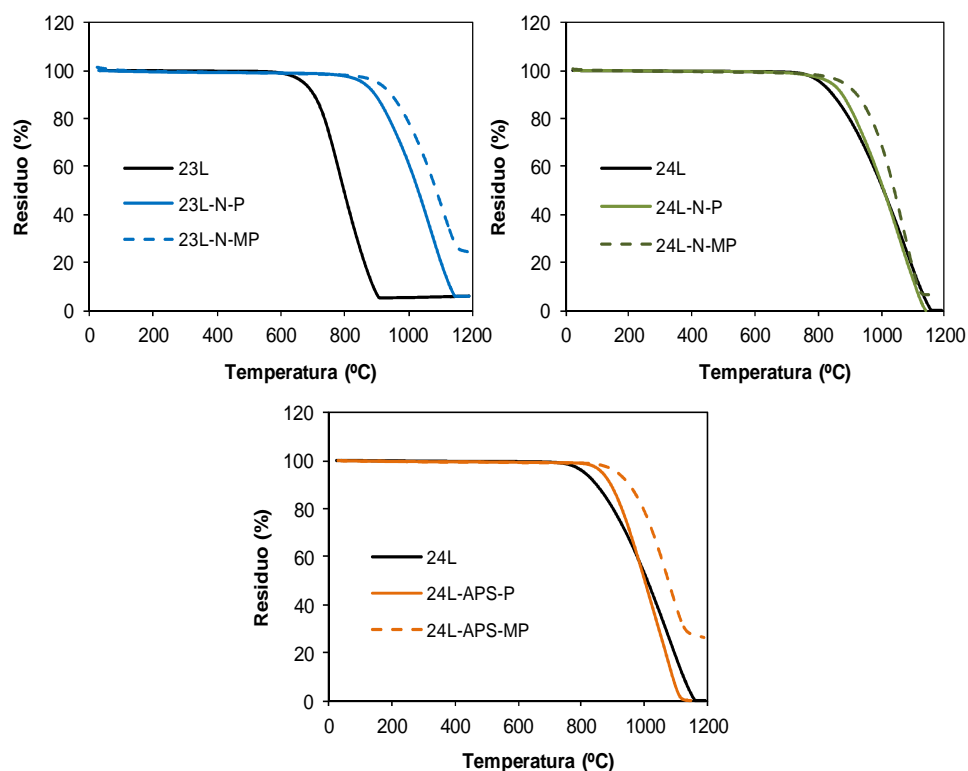


Figura 35. Curvas TG de las espumas estudiadas.

La temperatura de ignición para las espumas recubiertas con el metafosfato oscila entre los 790 y 820 °C, correspondiendo la menor temperatura a la muestra 24L-N-MP, la cual, según los resultados de EDX, poseía una menor cantidad de P en su superficie. Por tanto, y al igual que ocurría con las espumas dopadas con el oxiclورو de fósforo, la deposición de la película de metafosfato sobre la superficie de las espumas también está influenciada por su química superficial y, en consecuencia, afecta a su resistencia frente a la oxidación. De este modo, a medida que aumenta la cantidad de oxígeno, aumenta la mojabilidad de las espumas, provocando una mejor impregnación de los compuestos precursores del metafosfato.

3.5.2. Espumas dopadas con B

En la **Tabla 18** se muestran los resultados obtenidos en los experimentos realizados en la termobalanza.

En el caso de las espumas 0.7BC24 y 1.5BC24, la gasificación comienza a una temperatura inferior a 700 °C, mientras que para la espuma sin dopar, 0.0B24, la oxidación se inicia a 710 °C. Además, se puede observar cómo la espuma 0.7BO24 se gasifica por completo más rápidamente, como se deduce de la mayor pendiente de su curva TG (**Figura 36**). Por otro lado, en las figuras se aprecia cómo, a medida que se incrementa la concentración de B inicial, aumenta, tanto el porcentaje de masa residual, como la temperatura de gasificación, alcanzándose, en algunos casos, valores superiores al 50% y 850 °C, respectivamente. Así, cabe destacar la elevada estabilidad que presenta la muestra 10.0BO24, la cual retiene un 90% de su masa a 1000 °C e incluso conserva su estructura tridimensional al finalizar el ensayo termogravimétrico a 1200 °C. Por tanto, los resultados indican que la presencia de B a elevadas concentraciones protege al material carbonoso de la oxidación, mientras que a bajas concentraciones acelera el proceso de oxidación, es decir, la estabilidad térmica de las espumas dopadas varía en función de la concentración de B, de modo que este puede actuar como catalizador y como inhibidor de la oxidación.

Tabla 18. Parámetros obtenidos del análisis termogravimétrico para las espumas gráficas.

| Muestra | Temp. inicio oxidación (°C) | Temp. pérdida masa 10% (°C) | Masa residual a 1190 °C (%) |
|-----------------|------------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|
| 0.0B24 | 710 | 845 | 0.0 |
| 0.7BO24 | 732 | 836 | 1.8 |
| 1.5BO24 | 769 | 874 | 10.8 |
| 2.5BO24 | 781 | 906 | 27.0 |
| 5.0BO24 | 824 | 921 | 41.7 |
| 7.5BO24 | 834 | 916 | 44.2 |
| 10.0BO24 | 915 | 1002 | 71.1 |
| 0.7BC24 | 671 | 827 | 15.9 |
| 1.5BC24 | 648 | 830 | 18.8 |
| 2.5BC24 | 796 | 895 | 28.8 |
| 5.0BC24 | 822 | 914 | 50.0 |
| 0.0PB24 | 690 | 780 | 0.0 |
| 1.9PB24 | 703 | 868 | 4.4 |
| 4.5PB24 | 788 | 892 | 28.6 |
| 9.0PB24 | 839 | 941 | 59.2 |

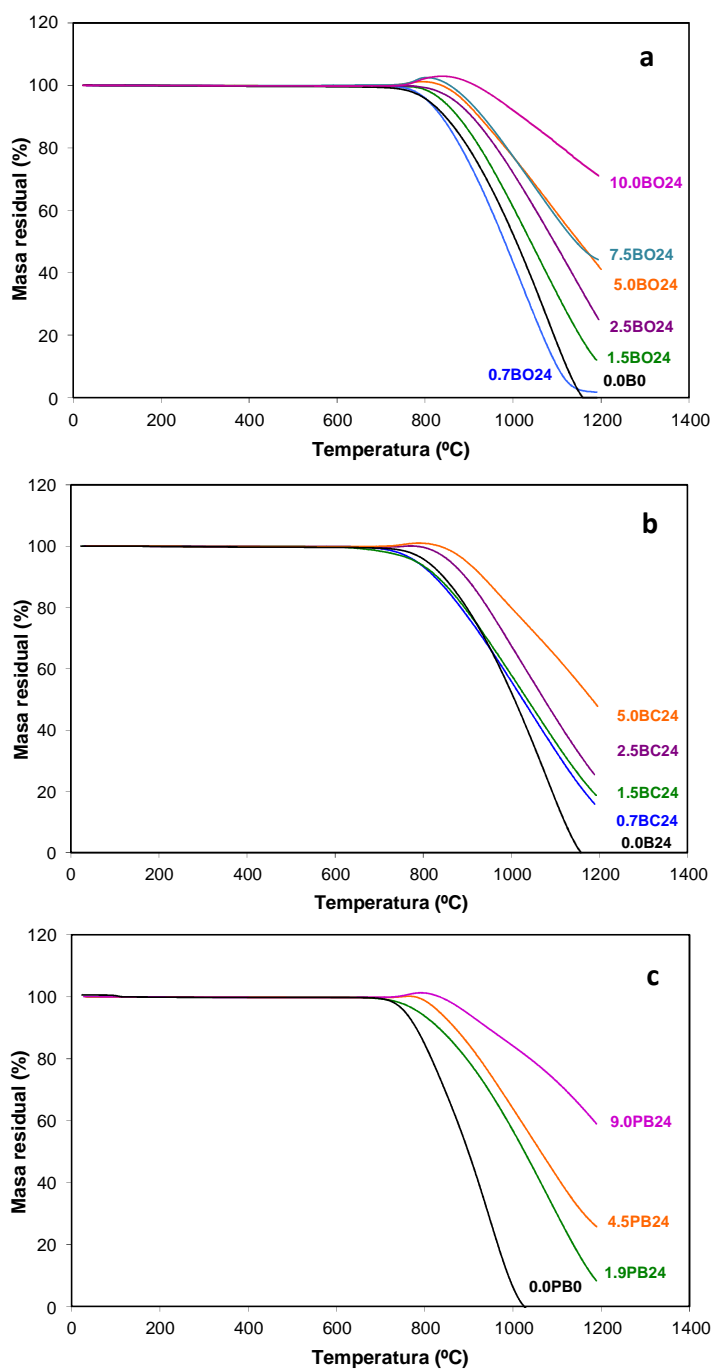


Figura 36. Curvas TG de las espumas dopadas con B.

El efecto catalítico del B en la oxidación de los materiales de carbono ha sido observado y discutido previamente por diversos autores. Según Lee y col. [26], a bajas concentraciones, el B sustitucional no favorece la grafitización, debido a que tiende a localizarse en el borde de las láminas gráficas dificultando su crecimiento, y, en consecuencia, el número de centros activos aumenta. Por el contrario, a elevadas concentraciones, el B sustitucional se localiza en posiciones basales, favoreciendo la grafitización y aumentando su estabilidad térmica. No obstante, estas conclusiones basadas en el número de centros activos, no pueden extrapolarse a las espumas dopadas 0.7BC24 y 1.5BC24, pues ambas poseen unos tamaños de cristal superiores a los de la espuma sin dopar 0.0B24 y, sin embargo, su estabilidad térmica es inferior. Por otro lado, aunque el B sustitucional reduce la densidad electrónica en los centros activos disminuyendo su afinidad por el oxígeno, diversos autores han determinado que el efecto intrínseco del B sobre la oxidación es catalítico, ya que, una vez que se ha producido la quimisorción del oxígeno, la redistribución electrónica provoca que los enlaces C-O se fortalezcan y se debiliten los enlaces C-C [22, 31], pudiendo ser esta, precisamente, la causa de la menor estabilidad de las espumas 0.7BO24, 0.7BC24 y 1.5BC24. También cabe destacar que los enlaces C-B son más lábiles que los enlaces C-C, por lo que, antes de la oxidación del material carbonoso, se produce la reacción del oxígeno con el B. En concreto, para algunas de las espumas dopadas, se observa una ganancia de peso a partir de los 665 °C (**Figura 36**), fenómeno que se debe a la formación de una película de B_2O_3 sobre la superficie de la espuma, y/o a la adsorción de especies poliméricas $(BO_3)_n$ en los bordes de las láminas gráficas. El B_2O_3 es fluido por encima de 450 °C, de manera que es capaz de recubrir la superficie de las espumas con facilidad. De acuerdo con los resultados de caracterización descritos en el *apartado 3.3.3*, al aumentar la concentración inicial de B, aumenta, tanto el orden estructural de las espumas, como la cantidad de B superficial. Por lo tanto, se puede concluir que el efecto inhibitorio obtenido en las espumas se debe, por un lado, a la disminución del número de centros activos y, por otro, y quizás este

sea el efecto más importante, a la formación de una película protectora de óxido de boro, que impide la difusión del O_2 .

3.5.3. Comparación de la estabilidad térmica de las espumas dopadas con B y P

A modo de resumen, en la **Figura 37** se representan las curvas TG de las espumas dopadas que presentaron una mayor estabilidad térmica, de entre aquellas obtenidas por cada uno de los métodos de dopado: envenenamiento de centros activos con el oxiclورو de fósforo (24L-APS-P), formación de una capa protectora de metafosfato de aluminio (24L-APS-MP) y dopado con boro (10.0BO24). Al comparar los resultados se aprecia claramente cómo, en las espumas gráficas, el sistema de protección más eficaz frente a la oxidación resulta ser el dopado con B a elevadas concentraciones.

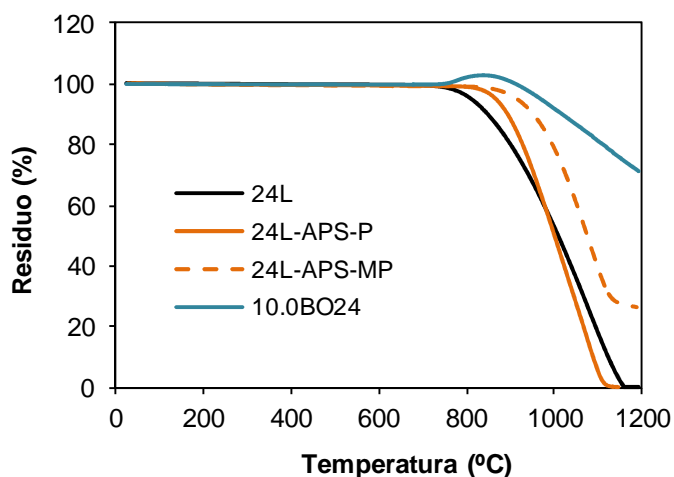


Figura 37. Curvas TG correspondientes a espumas dopadas mediante diferentes métodos.

3.6. COMPORTAMIENTO ELECTROQUÍMICO DE LAS ESPUMAS DE CARBONO EN BATERÍAS IÓN-LITIO

La intercalación de los iones Li^+ en el electrodo carbonoso corresponde al proceso de descarga, ya que tal y como se describió en el apartado experimental este funciona como cátodo frente al Li metálico que actúa como ánodo. Por tanto, la capacidad de los electrodos de trabajo, preparados a partir de las espumas, se expresa como capacidad de descarga. Además, cabe mencionar en este punto que los parámetros cristalinos que se presentan en esta sección corresponden a las espumas en polvo y no en pieza, por lo que los resultados muestran ligeras modificaciones respecto a los mostrados en los apartados anteriores. Este análisis adicional se debe a que, en el montaje de las celdas, las espumas de carbono se emplearon molidas a un tamaño inferior a $45 \mu\text{m}$. En términos generales, al moler se observó una ligera mejora de los parámetros cristalinos. No obstante, cabe destacar que se realizó la grafitización directa del carbón bituminoso (CL24), sin etapa de espumado, obteniéndose peores parámetros cristalinos respecto a la espuma (0.0B24) y, con ello, inferiores capacidades de descarga (**Tabla 19**). De este modo, se justifica el beneficio de preparar las espumas, aunque posteriormente sean molidas para el estudio electroquímico.

Tabla 19. Parámetros estructurales y electroquímicos correspondientes a las muestras: CL24 y 0.0B24.

| Muestra | d_{002} (nm) | L_c (nm) | L_a (nm) | I_D/I_T (%) | C_{rev} (mAhg ⁻¹) | C_{irr} (%) | Ret (%) |
|---------------|-------------------|---------------|---------------|------------------|------------------------------------|------------------|--------------|
| CL24 | 0.3386 | 23.6 | 48.4 | 16.4 | 248-213 | 27 | 86 |
| 0.0B24 | 0.3379 | 26.5 | 54.4 | 24.9 | 286-262 | 18 | 92 |

$$C_{irr} (\%) = 100 \times (\text{Cap. descarga } 1^{\text{er}} \text{ ciclo}) - (\text{Cap. carga } 1^{\text{er}} \text{ ciclo}) / (\text{Cap. Descarga } 1^{\text{er}} \text{ ciclo})$$

$$Ret (\%) = 100 \times (\text{Cap. descarga ciclo } 50) / (\text{Cap. descarga } 2^{\text{a}} \text{ ciclo})$$

Diferentes estudios llevados a cabo sobre materiales de carbono dopados con B han mostrado comportamientos electroquímicos muy dispares. Así, por ejemplo, Shirasaki y col. obtuvieron un incremento de la capacidad reversible en diversos carbones activos dopados con B, sintetizados mediante CVD [53]. Del mismo modo, Fujimoto y col. observaron una mejor capacidad y eficiencia de ciclado en breas dopadas con B [64]. En el lado opuesto se encuentran los estudios realizados por Frackowiak y Chen [65, 66]. Por tanto, existe una gran controversia alrededor del efecto que ejerce el B sobre las propiedades electroquímicas. Además, en la mayoría de estos trabajos la discusión de los resultados se centra principalmente en establecer una relación entre en el orden estructural de las muestras y la capacidad reversible e irreversible durante unos pocos ciclos [53, 65, 67]. Con el fin de aportar un poco más de claridad sobre los factores que afectan al proceso de intercalación en los materiales dopados con B en este trabajo, se procedió a evaluar el comportamiento durante 50 ciclos de las espumas dopadas bajo diversas condiciones. Las variables estudiadas fueron, la temperatura de grafitización, la concentración de B y el tipo de precursor de B.

3.6.1. Espumas gráficas sin dopar

En la **Figura 38**, se muestra la capacidad de descarga frente al número de ciclos para las espumas 0.0B24 y 0.0B28. En ella se aprecia cómo la carga reversible de las espumas aumenta con la temperatura de grafitización y, por consiguiente, con el grado de orden estructural del material. Además, ambas muestras poseen una gran estabilidad con el ciclado, con retenciones de capacidad $\geq 90\%$, lo cual permite obtener unos valores de capacidad reversible del orden de 260-270 mA h g⁻¹ después de 50 ciclos (C_{rev50}).

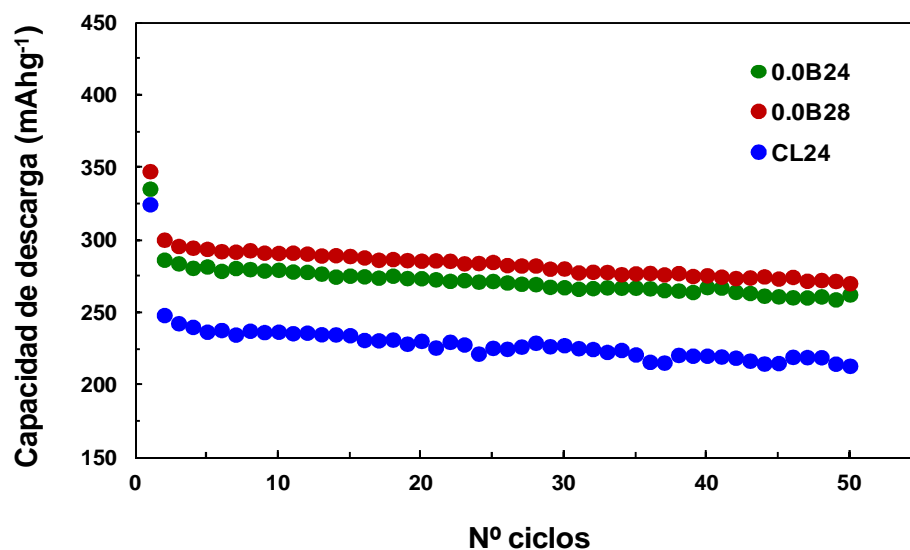


Figura 38. Capacidad de descarga frente al número de ciclos para la muestra CL24 y las espumas grafitizadas a 2400 °C (0.0B24) y 2800 °C (0.0B28).

Por otra parte, en la **Figura 39**, se puede observar cómo las espumas poseen un perfil de intercalación típico de materiales grafiticos, con un *plateau* a ~ 0.8 V debido a la formación de la capa pasivante (SEI), y tres *plateaus* a 0.18, 0.10 y 0.06 V, correspondientes a las diferentes etapas de intercalación de los iones Li^+ en las láminas aromáticas. Al representar la capacidad diferencial para la primera descarga (dC/dV), en valor absoluto, frente al voltaje de la celda, se observa cómo la intensidad de los picos es cada vez mayor conforme aumenta la temperatura de grafitización (**Figura 40**), como consecuencia del mayor grado de orden estructural alcanzado. Además, para la muestra 0.0B28 se detecta la presencia de un pico de menor intensidad, ~ 0.13 V, el cual se identifica solamente en materiales con un alto grado de cristalinidad y una estructura muy homogénea, en la cual prácticamente no existen fases de carbono desordenado [68].

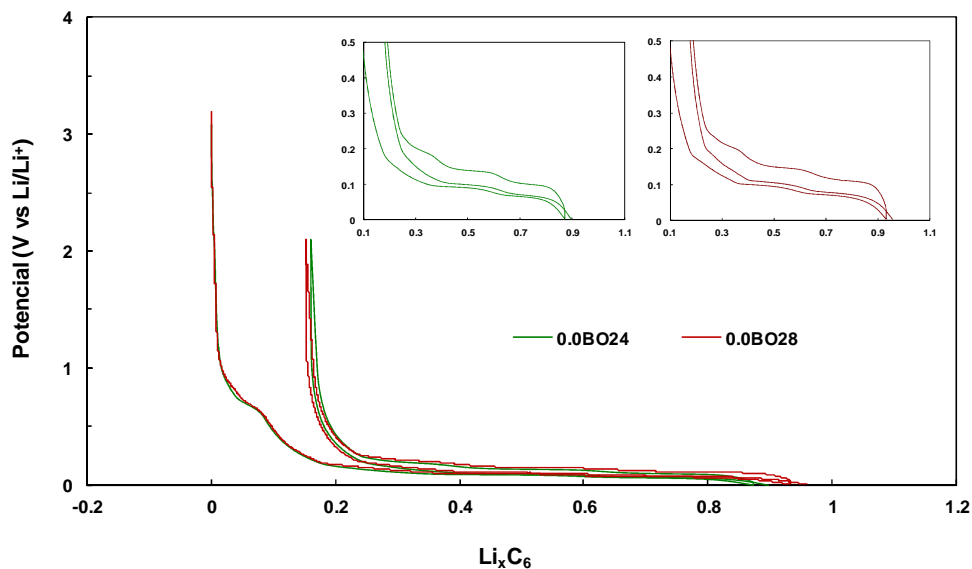


Figura 39. Voltaje de la celda frente a la capacidad del primer ciclo de descarga/carga y segundo ciclo de descarga, para las espumas sin dopar, 0.0B24 y 0.0B28.

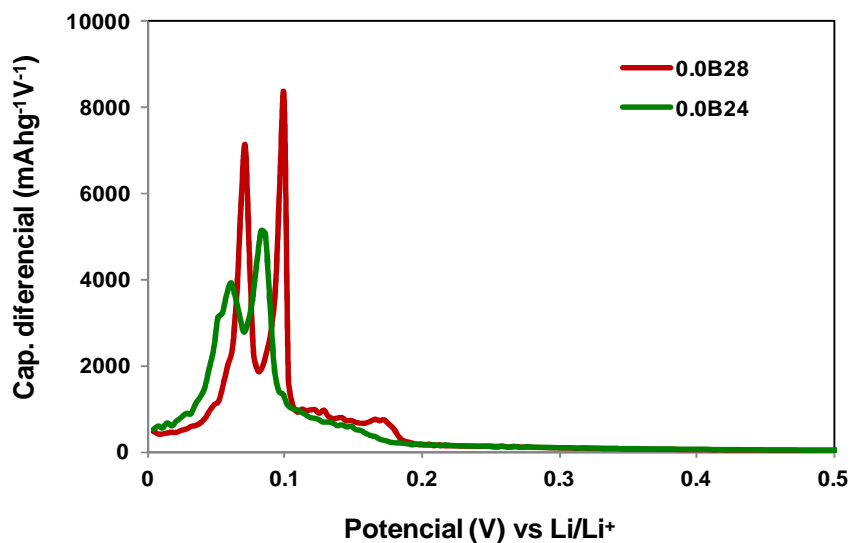


Figura 40. Capacidad diferencial durante el primer ciclo de descarga frente al potencial, para las espumas sin dopar, 0.0B24 y 0.0B28.

3.6.2. Espumas gráficas dopadas con B

En la **Figura 41**, se comparan las capacidades de descarga obtenidas a lo largo de 50 ciclos, para la espuma dopada 5.0BO24 y las espumas sin dopar 0.0B24 y 0.0B28. Como se puede apreciar, la presencia de B en la estructura carbonosa favorece la intercalación del Li^+ durante los primeros ciclos, lo cual se atribuye al mayor orden estructural alcanzado al dopar con B (**Tabla 20**). Así, mientras las espumas 0.0B24 y 0.0B28 no superan los 300 mA h g^{-1} , la espuma 5.0BO24 es capaz de proporcionar una capacidad de 320 mA h g^{-1} durante los ciclos iniciales. Además, en la **Figura 41** puede observarse cómo, durante los primeros 20 ciclos, la muestra 5.0BO24 suministra una capacidad comparable al grafito comercial SLX50, con un mayor grado de orden estructural (**Tabla 20**). Por tanto, el papel beneficioso del B se asocia tanto a su efecto catalítico sobre la grafitización, como a su carácter electrón-aceptor. Por otro lado, el B parece influir negativamente en la retención de la capacidad a lo largo del ciclado. Así, a partir del ciclo 20, la capacidad de la espuma 5.0BO24 disminuye progresivamente, de modo que, después de 50 ciclos, su capacidad es inferior a la proporcionada por las espumas sin dopar ($C_{\text{rev}50}$ es 250 mA h g^{-1} para 5.0BO24; 262 mA h g^{-1} para 0.0BO24; 270 mA h g^{-1} para 0.0BO28).

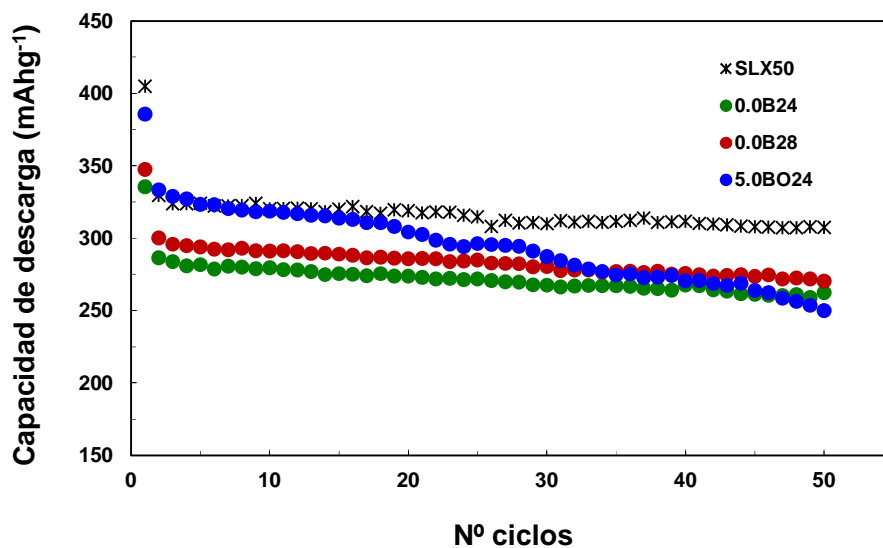


Figura 41. Capacidad de descarga frente al número de ciclos para las espumas 0.0B24, 0.0B28 y 5.0BO24, y el grafito comercial SLX50.

Tabla 20. Parámetros estructurales y electroquímicos correspondientes a las muestras 0.0B24, 0.0B28, SLX50, 5.0BO24 y 1.5BO24.

| Muestra | d_{002} (nm) | L_c (nm) | L_a (nm) | I_D/I_T (%) | Crev (mAhg ⁻¹) | Cirr (%) | Ret (%) |
|----------------|-------------------|---------------|---------------|------------------|-------------------------------|-------------|------------|
| 0.0B24 | 0.3379 | 26.5 | 54.4 | 24.9 | 286-262 | 18 | 92 |
| 0.0B28 | 0.3373 | 28.3 | 60.9 | 23.0 | 300-270 | 25 | 90 |
| SLX50 | 0.3361 | 50.4 | 61.1 | 10.0 | 328-307 | 23 | 95 |
| 5.0BO24 | 0.3365 | 34.7 | 65.1 | 41.6 | 333-250 | 15 | 75 |
| 1.5BO24 | 0.3377 | 23.1 | 54.0 | 37.0 | 295-262 | 22 | 89 |

Cirr (%) = $100 \times (\text{Cap. descarga 1er ciclo}) - (\text{Cap. carga 1er ciclo}) / (\text{Cap. Descarga 1er ciclo})$

Ret (%) = $100 \times (\text{Cap. descarga ciclo 50}) / (\text{Cap. descarga 2o ciclo})$

Uno de los motivos que puede originar la caída de capacidad tras un cierto número de ciclos es la presencia de defectos estructurales, ya que, tal y como se reflejó en el apartado 3.3.3, el B causa un aumento en la intensidad de las bandas Raman asociadas a defectos. La presencia de dislocaciones o vacantes estructurales, como consecuencia de los enlaces C-B, o la pérdida del B sustitucional durante el tratamiento térmico, pueden permitir la intercalación de moléculas de disolvente o iones solvatados en los defectos de la espuma, aumentando la separación de las láminas aromáticas y provocando la degradación estructural del material. Al analizar el comportamiento electroquímico de la muestra dopada con una menor concentración de B (1.5%), 1.5BO24, se observa una disminución de la capacidad inicial, pero una excelente ciclabilidad (**Tabla 20**). La menor Crev se atribuye al menor grado de orden estructural obtenido frente a la muestra dopada con un 5% de B (**Tabla 20**). Sin embargo, a pesar de que la espuma 1.5BO24 posee un parámetro I_D/I_T superior a las espumas sin dopar, su capacidad no disminuye progresivamente con el ciclado, presentando una retención del 89% en el ciclo 50. Por tanto, todo parece indicar que la retención de la capacidad no sólo está relacionada con los defectos estructurales sino también con la cantidad y forma en que se encuentra distribuido el B (carburo, clusters, boro sustitucional, etc.). La complejidad de los factores que determinan el comportamiento electroquímico de las espumas dopadas se analiza con más detalle en los siguientes apartados.

3.6.2.1. Efecto de la temperatura de grafitización

A diferencia de lo obtenido para las espumas sin dopar, al aumentar la temperatura de grafitización, las espumas dopadas a partir de un mismo precursor y con la misma cantidad de B inicial no presentan una correlación entre el grado de orden estructural ($5.0BO28 > 5.0BO26 > 5.0BO24$) y la capacidad reversible, ya que todas ellas muestran valores muy similares (**Tabla 21, Figura 42**). Estos resultados revelan, de nuevo, cómo en el caso de las espumas dopadas con B el

comportamiento electroquímico no está determinado exclusivamente por los parámetros cristalinos. Según diversas consideraciones teóricas, el B sustitucional proporciona una deficiencia electrónica en la estructura carbonosa, favoreciendo, de este modo, una mayor intercalación de Li^+ (donor de electrones). Al aumentar la temperatura del tratamiento, la cantidad de B disminuye drásticamente desde 2.2% (5.0BO24) hasta 0.20% (5.0BO28) y, con ello, lo hace el carácter electrón aceptor de las espumas dopadas.

Tabla 21. Parámetros estructurales y electroquímicos para las espumas dopadas 5.0BO24, 5.0BO26 y 5.0BO28.

| Muestra | d_{002} (nm) | L_c (nm) | L_a (nm) | B^* (%) | C_{rev50} (mA h g ⁻¹) |
|---------|-------------------|---------------|---------------|--------------|--|
| 5.0BO28 | 0.3364 | 41.2 | 67.5 | 0.20 | 242 |
| 5.0BO26 | 0.3362 | 37.0 | 66.2 | 1.26 | 246 |
| 5.0BO24 | 0.3365 | 34.7 | 65.1 | 2.20 | 250 |

*Determinado mediante ICP-MS.

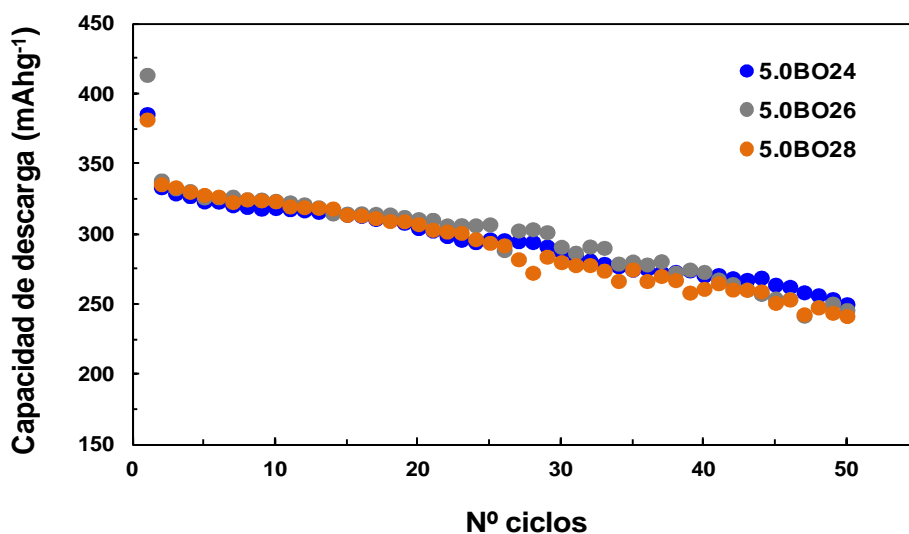


Figura 42. Capacidad de descarga frente al número de ciclos para la espumas 5.0BO24, 5.0BO26 y 5.0BO28.

Este efecto se refleja de forma más evidente al analizar las curvas de potencial. En la **Figura 43**, se muestra cómo la espuma 5.0BO28 tiene un perfil comparable a las espumas sin dopar, mientras que, en el caso de la espuma 5.0BO24, la intercalación de Li^+ ocurre solamente en dos pasos y a voltajes ligeramente más altos, 0.22 y 0.12 V. Este incremento del potencial se atribuye a la presencia de B en posiciones sustitucionales, lo cual fortalece los enlaces entre la estructura carbonosa y los iones litio. Además, las espumas dopadas presentan un *plateau* adicional a ~ 1.3 V (**Figura 44**), el cual se atribuye a los huecos de valencia que crea el B en la estructura carbonosa, que permiten que los iones Li^+ se intercalen más fácilmente [67].

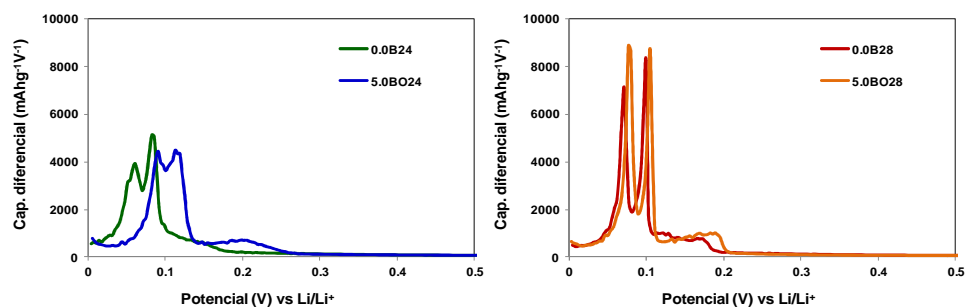


Figura 43. Comparación de la capacidad diferencial durante el primer ciclo frente al potencial, entre las espumas 0.0B24/5.0BO24 y 0.0B28/5.0BO28.

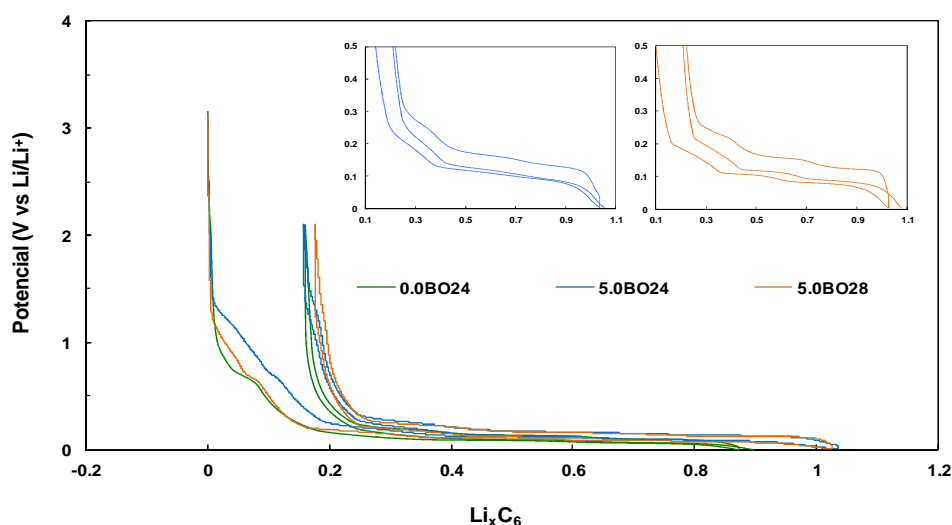


Figura 44. Voltaje de la celda frente a la capacidad del primer ciclo de descarga/carga y de segundo ciclo de descarga para las espumas 0.0B24, 5.0BO24 y 5.0B28.

3.6.2.2. Efecto de la concentración de B sustitucional

Según los resultados expuestos hasta el momento, al aumentar la concentración inicial de B en las espumas, cabría esperar un aumento de la C_{rev} , como consecuencia del mayor grado de orden estructural y el aumento del carácter electrón-aceptor. Sin embargo, los resultados mostraron una tendencia opuesta a la esperada ($5.0BO24 > 7.5BO24 > 10.0BO24$) (**Figura 45**). Así, la espuma 10.0BO24, con los mayores tamaño de cristal L_c (>100) y porcentaje de B sustitucional (0.48%), proporciona un capacidad reversible tras 20 ciclos (C_{rev20}) de 267 mA h g^{-1} , similar a la de la espuma sin dopar. Por tanto, todo parece indicar que el comportamiento electroquímico en estas muestras no está determinado por la cantidad de B, sino por la posición que ocupa el mismo en las capas gráficas. La disminución de la C_{rev} al aumentar la concentración de B inicial en las espumas puede atribuirse a los siguientes factores: (i) aumento de la cantidad de B_4C , fase inactiva para la intercalación del Li^+ y (ii) aumento de la cantidad de B

sustitucional, el cual puede localizarse en sitios activos para la inserción del Li^+ (Tabla 22). Según varios estudios, el B sustitucional tiende a localizarse en las posiciones terminales de los planos aromáticos, pudiendo desarrollarse *loops* entre los planos adyacentes y, por tanto, reducirse el número de sitios activos para la intercalación del Li [69, 70]. Además, la presencia de estos *loops* también inhibe la intercalación de los iones de litio solvatados, evitando así la exfoliación del material, lo cual permite explicar por qué, en el caso de las espumas 7.5BO24 y 10.0BO24, se obtienen aceptables retenciones de capacidad ($> 80\%$). Por tanto, podemos concluir que, para lograr un rendimiento electroquímico óptimo de las celdas, no sólo es necesario alcanzar un elevado grado de orden estructural, sino que, y esto es aún más importante, se necesita también controlar las cantidades de B sustitucional y de B_4C presentes en las espumas dopadas.

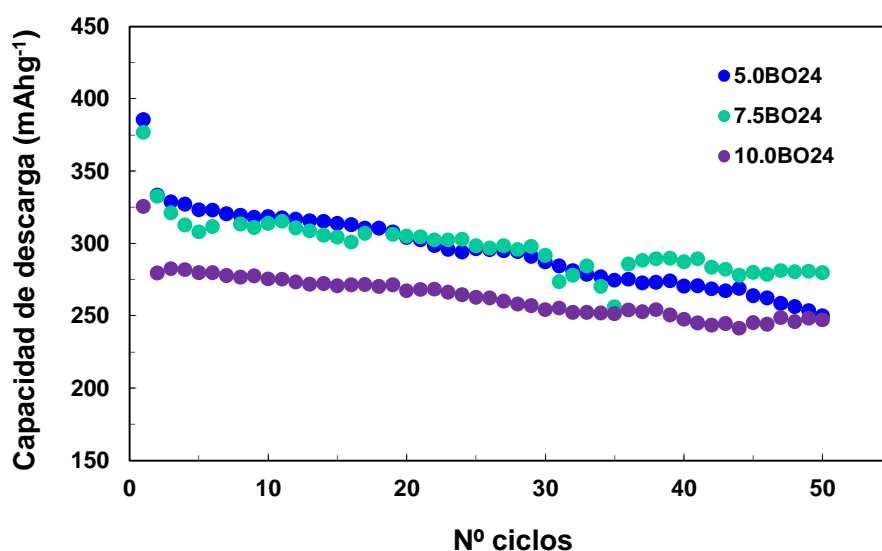


Figura 45. Capacidad de descarga frente al número de ciclos para la espumas 5.0BO24, 7.0BO24 y 10.0BO24.

Tabla 22. Parámetros cristalinos y composición de las distintas fases del B en las espumas dopadas 5.0BO24, 7.5BO24 y 10.0BO24.

| Muestra | d_{002} (nm) | L_c (nm) | L_a (nm) | Fases del B (% atómico, XPS) | | | |
|-----------------|-------------------|---------------|---------------|------------------------------|--------|----------------|-------------|
| | | | | B_{total} | B_4C | $B_{Clusters}$ | B-C |
| 5.0BO24 | 0.3365 | 34.7 | 65.1 | 1.25 | 0.58 | 0.46 | 0.20 |
| 7.5BO24 | 0.3357 | 41.7 | 64.2 | 1.53 | 0.69 | 0.46 | 0.38 |
| 10.0BO24 | 0.3354 | 60.9 | >100 | 1.90 | 0.79 | 0.63 | 0.48 |

3.6.2.3. Influencia del precursor del B

En la **Figura 46**, se aprecia cómo el comportamiento electroquímico varía significativamente en función del precursor de B. De este modo, la espuma dopada con un 5% de B a partir del B_4C , 5.0BC24, presenta unos valores de capacidad de descarga inferiores a la espuma 5.0BO24, en los 20 primeros ciclos. Sin embargo, también posee una mejor respuesta frente al ciclado y, al cabo de 50 ciclos, suministra una capacidad superior (273 mA h g^{-1}) (**Figura 46**). De la misma manera que ocurría al aumentar la concentración de B, estos resultados no pueden ser explicados considerando exclusivamente los parámetros cristalinos, ya que ambas muestras presentan unos valores muy similares (**Tabla 23**). Además, la menor capacidad inicial tampoco puede atribuirse a la presencia de B en forma de carburo, pues también poseen concentraciones comparables. No obstante, cuando se emplea el carburo de boro en lugar del óxido, se obtiene una mayor proporción de B sustitucional, de tal forma que la espuma 5.0BC24 posee un contenido del 0.31%, frente al 0.20% obtenido en la espuma 5.0BO24 (**Tabla 23**). Este resultado vuelve a reflejar la importancia que tiene el B sustitucional en las propiedades electroquímicas.

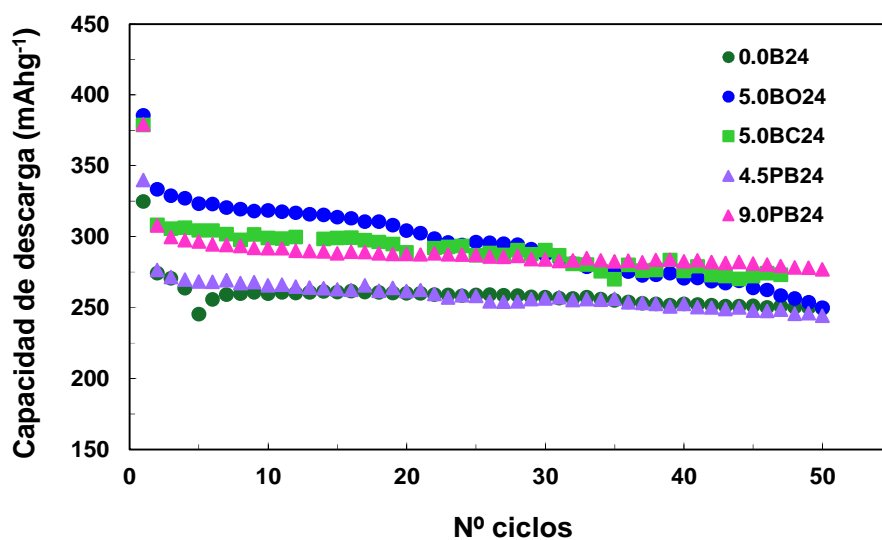


Figura 46. Capacidad de descarga frente al número de ciclos para las espumas dopadas a partir de distintos precursores de B: 5.0BO24, 5.0BC24, 4.5PB24 y 9.0PB24.

Tabla 23. Parámetros cristalinos y composición de las distintas fases del B para la espuma dopadas 5.0BO24, 5.0BC24, 4.5PB24 y 9.0PB24.

| Muestra | d_{002} (nm) | L_c (nm) | L_a (nm) | Fases del B (% atómico, XPS) | | | |
|----------------|-------------------|---------------|---------------|------------------------------|--------|----------------|-------------|
| | | | | B_{total} | B_4C | $B_{Clusters}$ | B_{sust} |
| 5.0BO24 | 0.3365 | 34.7 | 65.1 | 1.25 | 0.58 | 0.46 | 0.20 |
| 5.0BC24 | 0.3358 | 43.5 | 65.8 | 1.22 | 0.56 | 0.35 | 0.31 |
| 4.5PB24 | 0.3370 | 25.4 | 56.7 | 1.10 | 0.02 | 0.19 | 0.89 |
| 9.0PB24 | 0.3365 | 38.3 | 61.8 | 2.04 | 0.17 | 0.11 | 1.76 |

En el caso de emplear como precursor el complejo piridín-borano, el B sustitucional se encuentra en la estructura formando parte de enlaces C-B-N. En la **Figura 46**, se observa cómo la espuma 4.5PB24 proporciona una capacidad de

descarga inferior a la espuma sin dopar, 0.0BO24, lo cual, en parte, puede atribuirse a su menor grado de orden estructural. No obstante, diversos estudios sugieren que la incorporación de N en la estructura favorece la quimisorción de O_2 , lo cual afecta a su comportamiento electroquímico, provocando, generalmente, un aumento de la capacidad irreversible y discretos valores de capacidad de descarga [52, 71]. Este efecto se observa con más claridad al analizar los resultados obtenidos para la espuma 9.0PB24. Esta posee unos parámetros cristalinos comparables a la espuma 5.0BO24; sin embargo, la elevada pérdida de capacidad que presenta durante el primer ciclo de descarga/carga impide que se obtengan capacidades de descarga similares en los ciclos iniciales. No obstante, las espumas dopadas con el complejo muestran una excelente retención de la capacidad, con valores del 90% después de 50 ciclos. De este modo, el enlace C-B-N, a pesar de que impide la intercalación de iones litio, parece favorecer el desarrollo de una capa pasivante más estable. Este hecho permite que la espuma 9.0PB24 suministre la mayor capacidad reversible al cabo de 50 ciclos, 288 $mA h g^{-1}$, de todas las espumas evaluadas hasta el momento.

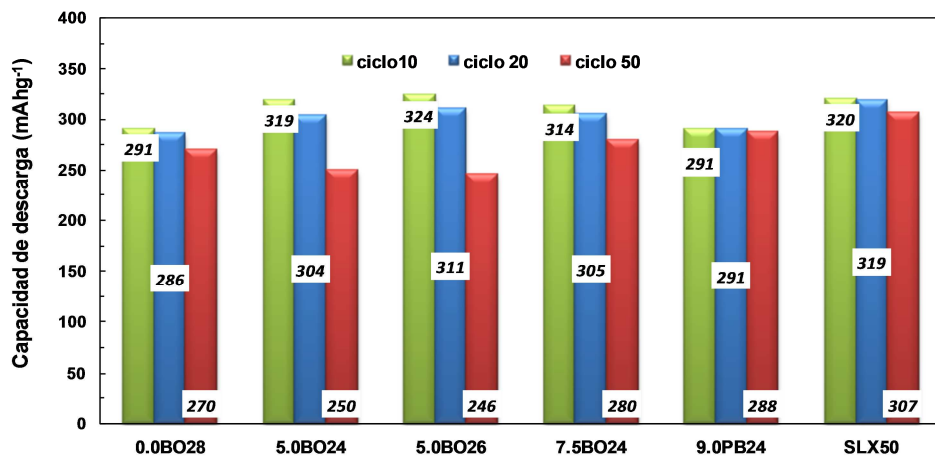


Figura 47. Capacidades de descarga en los ciclos 10, 20 y 50 para las muestras: 0.0B28, 5.0BO26, 5.0BO28, 7.5BO24, 9.0PB24 y SLX50.

En la **Figura 47**, se comparan los resultados electroquímicos obtenidos para algunas de las espumas dopadas, frente al grafito comercial SLX50. Como puede observarse, la mayor capacidad inicial se consiguió para las espumas dopadas con un 5% de B, a partir del óxido de boro, alcanzándose valores por encima de los 300 mA h g^{-1} ; sin embargo, estas muestras poseen una pobre retención de la capacidad. Para mejorar dicha retención, se llevó a cabo un tratamiento con H_2 , con el fin de eliminar el oxígeno quimisorbido y saturar las vacantes causadas por la eliminación del B [65]. En la **Figura 48**, se puede comprobar cómo el tratamiento disminuye ligeramente la capacidad en los primeros ciclos, pero logra mejorar la estabilidad con el clicado, permitiendo alcanzar una capacidad final de 285 mA h g^{-1} , frente a los 307 mA h g^{-1} del grafito comercial.

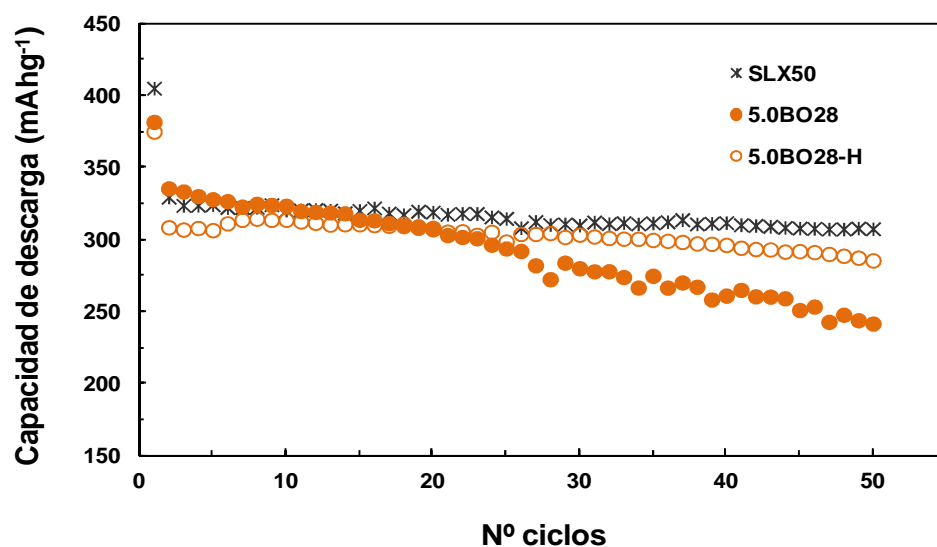


Figura 48. Comparación de la capacidad de descarga frente al número de ciclos del grafito SLX50 y las espumas 5.0BO28 y 5.0BO28-H.

3.6.2.4. Influencia de la cinética

El proceso de intercalación de Li^+ se puede describir como un proceso de difusión, dependiente de la estructura del material y de su conductividad iónica y eléctrica. Al disminuir la intensidad de corriente (cinética más lenta), se dispone de un mayor tiempo para que se inserte todo el Li^+ posible en la estructura carbonosa. Por tanto, al disminuir la velocidad de ciclado desde C/10 a C/20, las espumas dopadas presentan mejores propiedades electroquímicas, tanto en capacidad suministrada, como en respuesta frente al ciclado, mientras que aumenta ligeramente la capacidad irreversible inicial (**Figura 49**). Estos resultados indican que al aumentar la intensidad de corriente, se produce un mayor consumo de litio, debido a la formación de una capa pasivante (SEI) más estable y uniforme, la cual evita la degradación estructural del electrodo al continuar el ciclado.

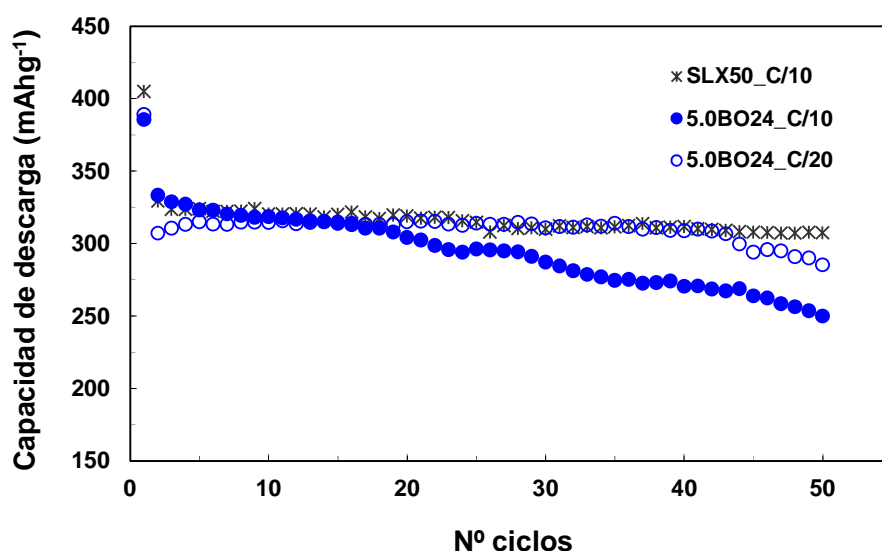


Figura 49. Comparación de la capacidad de descarga frente al número de ciclos del grafito SLX50 y la espuma 5.0BO24 a diferentes cinéticas (C/10 y C/20).

3.6.2.5. Comportamiento electroquímico de las espumas en monolito

El empleo de materiales carbonosos en forma de monolitos, puede mejorar la conexión eléctrica inter-partícula durante los procesos de descarga/carga, además de proporcionar una mayor estabilidad mecánica al electrodo, aliviando las tensiones asociadas a la intercalación de los iones litio. En este sentido, se procedió a evaluar el comportamiento electroquímico de la espuma 5.0BO26 en forma de monolito y bajo una cinética C/20. En la **Figura 50**, se muestra cómo, al emplear la espuma en forma de pieza, la capacidad aumenta ligeramente a medida que avanza el número de ciclos, obteniéndose un valor de retención superior al 100%. Este comportamiento anómalo se puede atribuir a una baja impregnación del electrodo con electrolito, lo cual impide que se intercale todo el Li^+ en los ciclos iniciales. No obstante, conforme se suceden los ciclos de carga/descarga el electrolito penetra mejor en toda la pieza, permitiendo que después de 50 ciclos la capacidad suministrada por el electrodo alcance casi los 300 mA h g^{-1} .

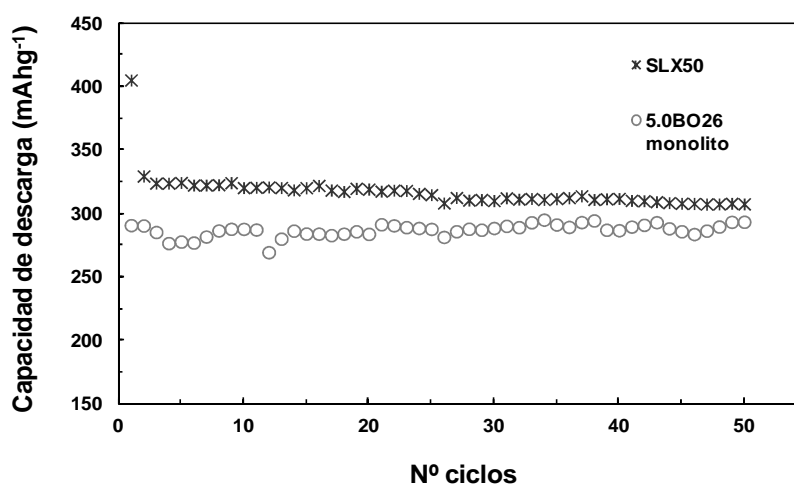


Figura 50. Comparación de la capacidad de descarga frente al número de ciclos del grafito SLX50, y la espuma 5.0BO26 en forma de monolito.

3.7. RESUMEN

Se han sintetizado espumas grafiticas derivadas de carbones bituminosos con potencial interés para aplicaciones estructurales y electroquímicas.

El grado de orden estructural de las espumas grafiticas derivadas de carbones bituminosos está determinado por las propiedades físico-químicas del carbón precursor y las condiciones experimentales empleadas durante la etapa de espumado. Tras evaluar distintas variables, el mayor grado de grafitización se logró empleando carbones bituminosos bajos en volátiles con baja fluidez y una presión inicial de 10 bar.

Con objeto de mejorar la tolerancia térmica de las espumas, se procedió a la incorporación de heteroátomos de P y B en la estructura carbonosa.

El dopado con P de las espumas grafiticas se llevó a cabo mediante dos tratamientos post-síntesis: (i) impregnación con POCl_3 , y (ii) formación de un recubrimiento de $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$. En ambos casos, se requiere un tratamiento de funcionalización de la espuma para lograr una interacción estable entre la estructura carbonosa y el compuesto de fósforo. En el caso de la impregnación con POCl_3 , se ha establecido una relación entre la química superficial de las espumas de carbono funcionalizadas y el tipo de enlace formado entre el C y el P. Así, mientras los grupos carboxílicos favorecen la formación de enlaces C-O-P, los grupos anhídrido y lactona favorecen la formación de enlaces más estables de tipo C-P. A través de los ensayos termogravimétricos, se ha demostrado que el dopado con P mejora la estabilidad térmica de las espumas, logrando un incremento en la temperatura de ignición superior a 200 °C, en las espumas grafitizadas a 2300 °C, y a 100 °C, en el caso de las espumas tratadas a 2400 °C.

El dopado con B de las espumas se realizó a través de la copirólisis del carbón bituminoso L y un precursor de B (B_2O_3 , B_4C o $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}:\text{BH}_3$) y posterior grafitización de la espuma de carbono. La presencia de B en la estructura

carbonosa de las espumas cataliza el proceso de grafitización, permitiendo alcanzar, a elevadas concentraciones de dopante ($> 7.5\%$), unos parámetros cristalinos superiores a los mostrados por espumas comerciales derivadas de breas.

A bajas concentraciones ($\leq 1.5\%$), las espumas dopadas con B presentan una menor resistencia a la oxidación respecto a las espumas sin dopar. Este efecto se encuentra relacionado con el carácter electrón aceptor del B, el cual, una vez producida la quimisorción del O_2 , aumenta la estabilidad de los enlaces C-O y debilita los enlaces C-C. Sin embargo, al elevar la concentración de dopante, las espumas presentan una mayor resistencia a la oxidación, alcanzando un valor máximo en la temperatura de ignición de $915\text{ }^\circ\text{C}$ (10.0B024), frente a los $712\text{ }^\circ\text{C}$ mostrados por la espuma sin dopar (0.0B24). Este resultado se encuentra relacionado con una estructura grafitica más ordenada y la formación de una capa protectora de óxido de boro.

El efecto del B sobre el comportamiento electroquímico de las espumas dopadas es un complejo balance entre el grado de ordenamiento estructural y el contenido de las distintas fases de B (clusters de B, B sustitucional y B_4C). El mayor grado de apilamiento de las láminas grafiticas en las espumas dopadas induce a una mayor intercalación de Li^+ (C_{rev}), sin embargo, cuando la concentración de B sustitucional es elevada, este tiende a localizarse en los bordes de las láminas en forma de *loops*, dificultando, de este modo, el proceso de intercalación. Por otra parte, el B provoca una distorsión en la planaridad de la red grafitica, permitiendo la intercalación de moléculas de Li solvatadas y/o de disolvente. No obstante, la exfoliación del material puede evitarse mediante un tratamiento con H_2 , disminuyendo la cinética del proceso o incluso empleando las espumas en forma monolítica.

4. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Scrosati B, Garche J. *Lithium batteries: Status, prospects and future*. **Journal of Power Sources**, 2010, 195(9):2419-30.
- [2] [http://ec.europa.eu/europe2020/index es.htm](http://ec.europa.eu/europe2020/index_es.htm).
- [3] Ferreira HL, Garde R, Fulli G, Kling W, Lopes JP. *Characterisation of electrical energy storage technologies*. **Energy**, 2013, 53:288-98.
- [4] Tarascon JM, Armand M. *Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries*. **Nature**, 2001, 414(6861):359-67.
- [5] Bruce PG, Freunberger SA, Hardwick LJ, Tarascon J-M. *Li-O₂ and Li-S batteries with high energy storage*. **Nature Materials**, 2012, 11(1):19-29.
- [6] Goodenough JB, Kim Y. *Challenges for Rechargeable Li Batteries*. **Chemistry of Materials**, 2010, 22(3):587-603.
- [7] Choi D, Wang W, Yang Z. *Material challenges and perspectives*. In: Yuan X, Liu H, and Zhang J (Eds.), *Lithium-ion batteries: advanced materials and technologies*; Boca Raton, Taylor & Francis 2012: 17-9.
- [8] Fergus JW. *Recent developments in cathode materials for lithium ion batteries*. **Journal of Power Sources**, 2010, 195(4):939-54.
- [9] Choi D, Kumta PN. *Surfactant based sol-gel approach to nanostructured LiFePO₄ for high rate Li-ion batteries*. **Journal of Power Sources**, 2007, 163(2):1064-9.
- [10] Malik R, Abdellahi A, Ceder G. *A Critical Review of the Li Insertion Mechanisms in LiFePO₄ Electrodes*. **Journal of The Electrochemical Society**, 2013, 160(5):A3179-A97.
- [11] Endo M, Kim C, Nishimura K, Fujino T, Miyashita K. *Recent development of carbon materials for Li ion batteries*. **Carbon**, 2000, 38(2):183-97.
- [12] Béguin F, Frackowiakz E. *Electrochemical Energy Storage*. In: Bottani EJ and Tascón JMD (Eds.), *Adsorption by Carbons*; Amsterdam, Elsevier 2008: 593-629.

- [13] Verma P, Maire P, Novák P. *A review of the features and analyses of the solid electrolyte interphase in Li-ion batteries*. **Electrochimica Acta**, 2010, 55(22):6332-41.
- [14] Spahr ME. *Carbon-Conductive Additives for Lithium-Ion Batteries*. In: Nazri G-A and Pistoia G (Eds.), *Lithium batteries: science and technology*; New York, Springer 2009: 148-67.
- [15] Fu LJ, Liu H, Li C, Wu YP, Rahm E, Holze R, Wu HQ. *Surface modifications of electrode materials for lithium ion batteries*. **Solid State Sciences**, 2006, 8(2):113-28.
- [16] Kinoshita K, Zaghbi K. *Negative electrodes for Li-ion batteries*. **Journal of Power Sources**, 2002, 110(2):416-23.
- [17] Jiang W, Tran T, Song X, Kinoshita K. *Thermal and electrochemical studies of carbons for Li-ion batteries: 1. Thermal analysis of petroleum and pitch cokes*. **Journal of Power Sources**, 2000, 85(2):261-8.
- [18] Pierson HO. *Handbook of carbon, graphite and fullerenes*. Park Ridge NJ, Noyes 1993:70-84.
- [19] Delhaes P. *Graphite and precursors*. Australia, Gordon and Breach Science Publishers 2001:199-221.
- [20] Suárez-Martínez I, El-Barbary AA, Savini G, Heggie MI. *First-principles simulations of boron diffusion in graphite*. **Physical Review Letters**, 2007, 98(1).
- [21] Hishiyama Y, Inagaki M. *Lattice parameter changes in graphite with boron doping*. **Carbon**, 2001, 39(1):150-2.
- [22] Lee YJ, Radovic LR. *Oxidation inhibition effects of phosphorus and boron in different carbon fabrics*. **Carbon**, 2003, 41(10):1987-97.
- [23] Eichner T, Braun M, Hüttinger KJ. *Element-substituted polyaromatic mesophases: I. Boron-substitution with the pyridine-borane complex*. **Carbon**, 1996, 34(11):1367-81.

- [24] Gremmels J, Geiger G, Braun M, Hüttinger KJ. *Element-substituted polyaromatic mesophases: II a comparison of various synthesis routes for boron substitution*. **Carbon**, 1998, 36(7–8):1175-81.
- [25] Hu R, Chung TC. *Co-carbonization of 9-chloroborafluorene and pitch; synthesis of B/C materials*. **Carbon**, 1997, 35(8):1101-9.
- [26] Lee Y-J, Uchiyama Y, Radovic LR. *Effects of boron doping in low- and high-surface-area carbon powders*. **Carbon**, 2004, 42(11):2233-44.
- [27] Shirasaki T, Derré A, Ménétrier M, Tressaud A, Flandrois S. *Synthesis and characterization of boron-substituted carbons*. **Carbon**, 2000, 38(10):1461-7.
- [28] Hu R, Chung TC. *Synthesis and characterization of novel B/C materials prepared by 9-chloroborafluorene precursor*. **Carbon**, 1996, 34(10):1181-90.
- [29] Walker Jr PL, Taylor RL, Ranish JM. *An update on the carbon-oxygen reaction*. **Carbon**, 1991, 29(3):411-21.
- [30] Radovic LR. *Carbons and Graphites, Reactivity of*. In: Buschow KHJ (Ed.) *Encyclopedia of Materials: Science and Technology* (2ª Edición); Oxford, Elsevier 2001: 975-84.
- [31] Radovic LR, Karra M, Skokova K, Thrower PA. *The role of substitutional boron in carbon oxidation*. **Carbon**, 1998, 36(12):1841-54.
- [32] Hahn JR. *Kinetic study of graphite oxidation along two lattice directions*. **Carbon**, 2005, 43(7):1506-11.
- [33] McKee DW. *Oxidation protection of carbon materials*. **Chemistry and Physics of Carbon**, 1991, 23:173-232.
- [34] Wu X, Radovic LR. *Inhibition of catalytic oxidation of carbon/carbon composites by phosphorus*. **Carbon**, 2006, 44(1):141-51.
- [35] Lu W, Chung DDL. *Oxidation protection of carbon materials by acid phosphate impregnation*. **Carbon**, 2002, 40(8):1249-54.

- [36] Rosas JM, Ruiz-Rosas R, Rodríguez-Mirasol J, Cordero T. *Kinetic study of the oxidation resistance of phosphorus-containing activated carbons*. **Carbon**, 2012, 50(4):1523-37.
- [37] Wang Q, Ma XL, Chen LQ, Cermignani W, Pantano CG. *Effect of boron on graphite oxidation - a theoretical study*. **Carbon**, 1997, 35(2):307-9.
- [38] Labruquère S, Pailler R, Naslain R, Desbat B. *Oxidation Inhibition of Carbon Fibre Preforms and C/C Composites by H₃PO₄*. **Journal of the European Ceramic Society**, 1998, 18(13):1953-60.
- [39] McKee DW. *Effect of adsorbed phosphorus oxychloride on the oxidation behavior of graphite*. **Carbon**, 1972, 10(4):491-7.
- [40] McKee DW, Spiro CL, Lamby EJ. *The inhibition of graphite oxidation by phosphorus additives*. **Carbon**, 1984, 22(3):285-90.
- [41] Wu X, Radovic LR. *Inhibition of catalytic oxidation of carbon/carbon composites by boron-doping*. **Carbon**, 2005, 43(8):1768-77.
- [42] Calvo M, García R, Arenillas A, Suárez I, Moinelo SR. *Carbon foams from coals. A preliminary study*. **Fuel**, 2005, 84(17):2184-9.
- [43] Calvo M, García R, Moinelo SR. *Carbon foams from different coals*. **Energy & Fuels**, 2008, 22(5):3376-83.
- [44] Walker Jr PL, Verma SK, Rivera-Utrilla J, Davis A. *Densities, porosities and surface areas of coal macerals as measured by their interaction with gases, vapours and liquids*. **Fuel**, 1988, 67(12):1615-23.
- [45] González D, Montes-Morán MA, Young RJ, García AB. *Effect of temperature on the graphitization process of a semianthracite*. **Fuel Processing Technology**, 2002, 79(3):245-50.
- [46] Chen C, Kennel EB, Stiller AH, Stansberry PG, Zondlo JW. *Carbon foam derived from various precursors*. **Carbon**, 2006, 44(8):1535-43.
- [47] Cameán I. Preparación de materiales gráficos: Aplicación como ánodos en baterías de ión-litio; Tesis Doctoral, 2011. Universidad de Oviedo.

- [48] Langley LA, Fairbrother DH. *Effect of wet chemical treatments on the distribution of surface oxides on carbonaceous materials*. **Carbon**, 2007, 45(1):47-54.
- [49] Stein A, Wang Z, Fierke MA. *Functionalization of Porous Carbon Materials with Designed Pore Architecture*. **Advanced Materials**, 2009, 21(3):265-93.
- [50] Szymański GS, Karpiński Z, Biniak S, Świątkowski A. *The effect of the gradual thermal decomposition of surface oxygen species on the chemical and catalytic properties of oxidized activated carbon*. **Carbon**, 2002, 40(14):2627-39.
- [51] Figueiredo JL, Pereira MFR, Freitas MMA, Órfão JJM. *Modification of the surface chemistry of activated carbons*. **Carbon**, 1999, 37(9):1379-89.
- [52] Machnikowski J, Frackowiak E, Kierzek K, Waszak D, Benoit R, Beguin F. *Lithium insertion into boron containing carbons prepared by co-pyrolysis of coal-tar pitch and borane-pyridine complex*. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, 2004, 65(2ΓÇô3):153-8.
- [53] Shirasaki T, Derré A, Guérin K, Flandrois S. *Chemical and electrochemical intercalation of lithium into boronated carbons*. **Carbon**, 1999, 37(12):1961-4.
- [54] Burgess JS, Acharya CK, Lizarazo J, Yancey N, Flowers B, Kwon G, Klein T, Weaver M, Lane AM, Heath Turner C, Street S. *Boron-doped carbon powders formed at 1000 °C and one atmosphere*. **Carbon**, 2008, 46(13):1711-7.
- [55] Cermignani W, Paulson TE, Onneby C, Pantano CG. *Synthesis and characterization of boron-doped carbons*. **Carbon**, 1995, 33(4):367-74.
- [56] Cuesta A, Dhamelincourt P, Laureyns J, Martínez-Alonso A, M. D. Tascon J. *Comparative performance of X-ray diffraction and Raman microprobe techniques for the study of carbon materials*. **Journal of Materials Chemistry**, 1998, 8(12):2875-9.
- [57] Hagio T, Nakamizo M, Kobayashi K. *Studies on X-ray diffraction and Raman spectra of B-doped natural graphite*. **Carbon**, 1989, 27(2):259-63.

- [58] Wang Y, Alsmeyer DC, McCreery RL. *Raman spectroscopy of carbon materials: structural basis of observed spectra*. **Chemistry of Materials**, 1990, 2(5):557-63.
- [59] García AB, Cameán I, Suelves I, Pinilla JL, Lázaro MJ, Palacios JM, Moliner R. *The graphitization of carbon nanofibers produced by the catalytic decomposition of natural gas*. **Carbon**, 2009, 47(11):2563-70.
- [60] Klett J, Hardy R, Romine E, Walls C, Burchell T. *High-thermal-conductivity, mesophase-pitch-derived carbon foams: effect of precursor on structure and properties*. **Carbon**, 2000, 38(7):953-73.
- [61] Li T-Q, Wang C-Y, An B-X, Wang H. *Preparation of graphitic carbon foam using size-restriction method under atmospheric pressure*. **Carbon**, 2005, 43(9):2030-2.
- [62] Wang X, Zhong J, Wang Y, Yu M, Wang Y. *The study on the formation of graphitic foam*. **Materials Letters**, 2007, 61(3):741-6.
- [63] Morita T, Takami N. *Characterization of oxidized boron-doped carbon fiber anodes for Li-ion batteries by analysis of heat of immersion*. **Electrochimica Acta**, 2004, 49(16):2591-9.
- [64] Fujimoto H, Mabuchi A, Natarajan C, Kasuh T. *Properties of graphite prepared from boron-doped pitch as an anode for a rechargeable Li ion battery*. **Carbon**, 2002, 40(4):567-74.
- [65] Frackowiak E, Kierzek K, Lota G, Machnikowski J. *Lithium insertion/deinsertion of boron doped graphitic carbons synthesized by different procedure*. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, 2008, 69(5-6):1179-81.
- [66] Chen M-H, Wu G-T, Zhu G-M, You J-K, Lin Z-G. *Characterization and electrochemical investigation of boron-doped mesocarbon microbead anode materials for lithium ion batteries*. **Journal of Solid State Electrochemistry**, 2002, 6(6):420-7.
- [67] Tanaka U, Sogabe T, Sakagoshi H, Ito M, Tojo T. *Anode property of boron-doped graphite materials for rechargeable lithium-ion batteries*. **Carbon**, 2001, 39(6):931-6.

- [68] Cameán I, García AB, Suelves I, Pinilla JL, Lázaro MJ, Moliner R. *Graphitized carbon nanofibers for use as anodes in lithium-ion batteries: Importance of textural and structural properties*. **Journal of Power Sources**, 2012, 198(0):303-7.
- [69] Yeo J-S, Jang S-M, Miyawaki J, An B, Mochida I, Rhee CK, Yoon S-H. *Structure and electrochemical applications of boron-doped graphitized carbon nanofibers*. **Nanotechnology**, 2012, 23(31):315602.
- [70] Kim C, Endo M. *Anode performance of the Li-ion secondary battery*. In: Rand B, Appleyard SP, and Yardim MF (Eds.), *Design and control of structure of advanced carbon materials for enhanced performance*; Boston, Kluwer Academic Publishers 2001: 255-75.
- [71] Machnikowski J, Grzyb B, Weber JV, Frackowiak E, Rouzaud JN, Béguin F. *Structural and electrochemical characterisation of nitrogen enriched carbons produced by the co-pyrolysis of coal-tar pitch with polyacrylonitrile*. **Electrochimica Acta**, 2004, 49(3):423-32.

CAPÍTULO 2: Espumas con porosidad bimodal

CAPÍTULO 2. ESPUMAS DE CARBONO CON POROSIDAD BIMODAL

1. INTRODUCCIÓN

1.1. TECNOLOGÍAS DE CAPTURA DE CO₂

Los informes elaborados por el Panel Intergubernamental sobre el Cambio Climático (IPCC) revelan que el calentamiento global del planeta está relacionado con la emisión de gases de efecto invernadero y, principalmente, con las emisiones de CO₂ de origen antropogénico. Así, en los últimos 50 años se ha observado un incremento de ~ 0.6 °C en la temperatura media global del planeta, coincidiendo con un aumento superior al 80% en las emisiones de CO₂ derivadas del uso de combustibles fósiles [1]. Un incremento en la temperatura superior a 2 °C provocaría un cambio climático severo, por lo que, para evitarlo, el IPCC estima necesario estabilizar la concentración de CO₂ en la atmósfera a un nivel cercano a 450 ppm, lo cual requiere reducir las emisiones entre un 50 y un 85%, respecto al año 1990 [2].

El 75% de las emisiones globales de CO₂ de origen antropogénico procede de la combustión de los combustibles fósiles, siendo la principal fuente estacionaria de emisiones el sector de generación de energía eléctrica. Las medidas que se plantean para reducir las emisiones de CO₂ y mitigar el cambio climático se basan en: la reducción del consumo de energía, la mejora de la eficiencia energética, el uso de fuentes de energía con bajos niveles de emisión de CO₂ (como las energías renovables o la nuclear), el perfeccionamiento de los sumideros biológicos y la captura y almacenamiento de CO₂. Las previsiones realizadas para el año 2030 por el IPCC indican una continuidad en el uso de los combustibles fósiles, lo que, unido a un aumento en la demanda energética del 57% respecto al año 2004,

supondrá un aumento en las emisiones de CO₂ relacionadas con la energía [3]. Bajo este panorama, las tecnologías de captura y almacenamiento de CO₂ (CCS) de grandes fuentes estacionarias se posicionan como las principales opciones, a corto y medio plazo, para estabilizar los niveles de CO₂ en la atmósfera. Según la Agencia Internacional de la Energía (IEA), las políticas de mitigación basadas en tecnologías CCS podrían contribuir a reducir un 19% el total de las emisiones [4]. Estas tecnologías consisten en capturar el CO₂ producido en las centrales eléctricas o plantas industriales, para luego almacenarlo por un largo periodo de tiempo, ya sea en formaciones geológicas del subsuelo o en otros materiales.

Los sistemas de captura de CO₂ adecuados a los procesos industriales de generación de energía se clasifican en postcombustión, precombustión y oxycombustión, dependiendo del lugar donde se produce la separación de gases en el sistema y del tipo de gas que se separa (**Figura 51**). Mientras que los sistemas de precombustión se asocian a instalaciones de Gasificación Integrada en Ciclo Combinado (GICC), los sistemas de postcombustión y oxcombustión son más adecuados a las centrales convencionales de combustión de carbón o gas [1]. Teniendo en cuenta que la infraestructura energética mundial se basa mayoritariamente en procesos de combustión con aire y que los sistemas de postcombustión pueden ser incorporados a las centrales existentes realizando mínimas modificaciones, estos sistemas se posicionan como una de las opciones más viables a corto plazo.

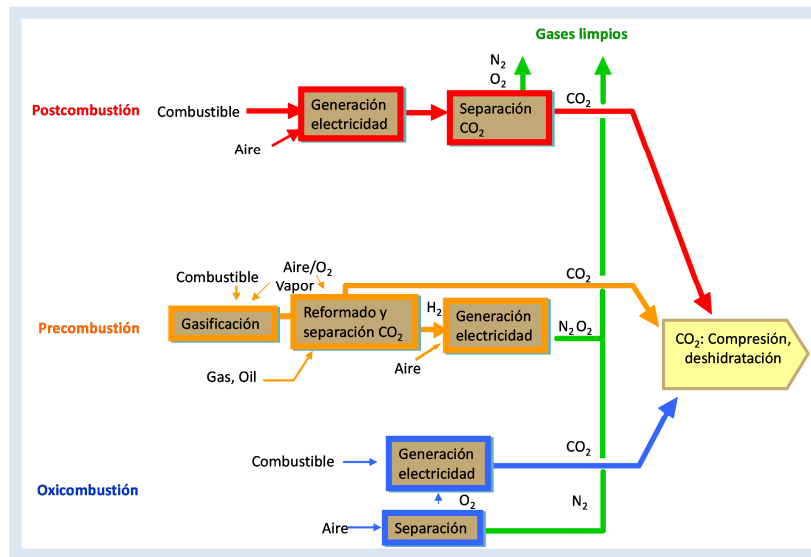


Figura 51. Esquema general de los sistemas de captura de CO_2 en el sector de generación de energía eléctrica.

Una de las tecnologías más empleadas para la captura y separación de CO_2 en corrientes gaseosas derivadas de procesos industriales, como, por ejemplo, la limpieza del gas natural, el gas de refinería o la obtención de amoníaco, se basa en procesos de absorción con solventes de fuerte carácter básico, generalmente disoluciones acuosas de aminas. Sin embargo, su implantación en sistemas de postcombustión presenta mayores dificultades, puesto que el CO_2 se encuentra en baja concentración en el gas de combustión (3-15%), a alta temperatura y en presencia de otras partículas y compuestos que pueden desactivar el absorbente. Además, estudios tecnoeconómicos revelan que la implantación de este método en sistemas de postcombustión supondría un encarecimiento de la energía del 80%, debido al elevado coste de regeneración del solvente y a problemas de corrosión [1].

Con el objeto de reducir la penalización energética y el coste asociado a la etapa de captura, se ha desarrollado, en los últimos años, una intensa investigación en el desarrollo de nuevas tecnologías [5, 6]. De entre ellas, la adsorción en sólidos

porosos se presenta como una de las alternativas más prometedoras para aplicaciones de postcombustión, ya que es bajo estas circunstancias cuando el proceso es económicamente más ventajoso frente a otras tecnologías, como la separación con membranas o la destilación criogénica [7]. La regeneración del CO₂ adsorbido puede llevarse a cabo mediante procesos de oscilación de temperatura (*Temperatura Swing Adsorption*, TSA; *Electric Swing Adsorption*, ESA) o presión (*Pressure Swing Adsorption*, PSA; *Vacuum Swing Adsorption* VSA) [5]. Adicionalmente, estas tecnologías basadas en la adsorción sobre sólidos porosos también pueden ser válidas para la captura de CO₂ en sistemas de precombustión [3].

Las principales características que debe reunir un material poroso para la captura y separación de CO₂ son: (i) elevada capacidad de adsorción, (ii) alta selectividad frente a otras moléculas presentes en los gases de combustión, (iii) fácil regeneración, (iv) rápida cinética de adsorción/desorción, (v) estabilidad estructural y (vi) bajo coste [1].

Entre los materiales más estudiados se encuentran: zeolitas, carbonatos de metales alcalinos, polímeros, carbones porosos, MOFs (*metal-organic frameworks*), etc [8]. De este amplio grupo de materiales, los carbones activos representan una de las opciones más exploradas, debido a su elevada estabilidad física y química y a sus bajos costes de preparación y regeneración.

1.2. CARBONES ACTIVOS COMO SORBENTES DE CO₂

La capacidad de adsorción de CO₂ en los carbones activos está determinada por su estructura porosa y su química superficial. La molécula de CO₂ posee un diámetro cinético de 0.33 nm, por lo que un carbón con una elevada capacidad de adsorción requiere una estructura microporosa bien desarrollada. Así, por ejemplo, diversos estudios han demostrado que la cantidad de CO₂ adsorbida a presión sub-atmosférica (<1 atm) (típica de procesos de postcombustión) está

relacionada con el volumen de poros menores de 0.8 nm, confirmando los cálculos teóricos que sugieren que solo los poros inferiores a 1 nm son efectivos en la adsorción de CO₂ a presión atmosférica [9, 10]. Por tanto, la investigación de nuevas rutas de síntesis de materiales con un elevado desarrollo microestructural y una distribución de tamaños de poro estrecha, resulta de especial interés para el avance en los sistemas de captura basados en materiales porosos.

El proceso de adsorción es un proceso físico exotérmico, lo que implica que la cantidad de CO₂ adsorbida disminuye conforme aumenta la temperatura. En este sentido, otra línea de actuación desarrollada para favorecer la interacción adsorbato-adsorbente se basa en incrementar la alcalinidad del sorbente. Entre las estrategias llevadas a cabo para modificar la química superficial del carbón se encuentran: la eliminación de los centros ácidos superficiales mediante su descomposición a elevada temperatura (> 700 °C) y la incorporación de funciones nitrogenadas (tratamientos in-situ, impregnaciones, tratamientos de aminación, etc.) [11]. Sin embargo, estos tratamientos van acompañados, generalmente, de una reducción de los parámetros texturales de los carbones, al mismo tiempo que se encarece el coste del adsorbente. Un análisis más detallado realizado por Sevilla y col., en el cual se comparan varios carbones activos con las mismas propiedades texturales, pero distinto contenido en nitrógeno, revela que el dopado con nitrógeno no favorece la adsorción de CO₂ bajo condiciones subatmosféricas y temperaturas entre 0 y 25 °C [9]. Por otra parte, otros trabajos publicados recientemente indican que la presencia de grupos funcionales oxigenados tipo ácido carboxílico son capaces de favorecer los procesos de adsorción de CO₂ [12].

1.3. MÉTODOS DE ACTIVACIÓN

Los carbones activos o activados se definen como materiales de carbono con una estructura porosa muy desarrollada. En general, un carbón activo está constituido por microcristales grafiticos elementales con un elevado porcentaje de

estructura altamente desordenada. Según se aprecia en la **Figura 52**, los planos hexagonales se encuentran desplazados unos respecto a otros, de modo que entre las capas aparecen huecos de muy diferente tamaño, definiendo estos la porosidad. Atendiendo al proceso de adsorción que tiene lugar en los poros a -196 °C en N_2 , la IUPAC clasifica los poros en: microporos ($< 2\text{ nm}$); mesoporos ($2 - 50\text{ nm}$); y macroporos ($> 50\text{ nm}$).

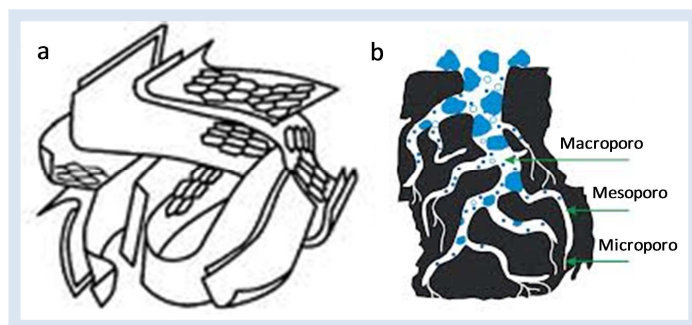


Figura 52. (a) Representación esquemática de la estructura de un carbón activo; (b) gránulo de un carbón activo.

Prácticamente, cualquier sustancia con un alto contenido en carbono puede ser una fuente potencial de carbón activo, no obstante, la mayoría se obtienen a partir de un reducido número de precursores. Estos se pueden clasificar según su naturaleza vegetal o mineral. En este último grupo se encuentran las antracitas, las hullas y los lignitos, mientras que los de origen vegetal se pueden dividir, a su vez, entre los obtenidos de residuos vegetales duros (cáscaras y huesos de diversas frutas y maderas duras) y los obtenidos de maderas blandas (serrín). La turba es un material intermedio entre los dos grupos. Entre un 55 y un 60% del carbón activo se obtiene a partir de carbón mineral.

Los métodos de preparación de carbones activos pueden dividirse en dos tipos de activaciones, denominadas física y química. Aunque también existe la posibilidad de combinar ambos tipos de activaciones para aumentar el desarrollo textural [13].

El proceso de activación física involucra, de forma general, dos etapas: la carbonización del precursor carbonoso en una atmósfera inerte y la activación del carbonizado obtenido. Durante la carbonización, se produce la descomposición térmica del material carbonoso, en la cual se eliminan las especies distintas al carbono, dando lugar a una estructura porosa rudimentaria formada por poros finos y cerrados. En la segunda etapa, el carbonizado resultante se somete a un tratamiento con un gas oxidante (vapor de agua, dióxido de carbono, aire, etc.), cuyo propósito es aumentar el tamaño de los poros iniciales y favorecer la creación de nuevos poros. El desarrollo poroso del carbonizado se produce como consecuencia de la gasificación de la estructura carbonosa, por lo que para alcanzar un elevado grado de activación es necesaria la eliminación de una gran cantidad de carbono.

Por otro lado, la activación química consta de una etapa de impregnación del precursor con un agente químico, seguido de un único tratamiento térmico. Entre los agentes químicos más empleados se encuentran: KOH, K_2CO_3 , NaOH, Na_2CO_3 , $ZnCl_2$ y H_3PO_4 . Los agentes químicos influyen en la descomposición pirolítica del precursor carbonoso, inhibiendo la formación de alquitranes. Por tanto, el rendimiento en carbono es superior en comparación con la activación física. Otra ventaja respecto a la activación física es la menor temperatura del tratamiento. Sin embargo, requiere una etapa adicional de lavado, en la cual deben ser eliminados el agente químico y los productos inorgánicos de reacción.

La textura porosa del material obtenido tras la activación está determinada en gran medida por la naturaleza del precursor carbonoso, ya que los métodos de activación consisten en la apertura de los poros, respetando la estructura original del material. Por tanto, en muchos casos, el método seleccionado puede no ser efectivo en el desarrollo de la porosidad. Por otra parte, el grado de activación alcanzado dependerá de múltiples factores involucrados en el proceso de activación, tales como el tipo y proporción de agente químico, el gas oxidante, el

flujo de gas empleado en la carbonización, la rampa de calentamiento, la temperatura, etc. [14].

El trabajo que a continuación se detalla describe una nueva ruta de síntesis para la obtención de espumas de carbono con una porosidad bimodal, macro y microporosa, permitiendo, de este modo, ampliar el campo de aplicaciones de estos materiales. Posteriormente, se evaluará su potencial aplicación como adsorbentes de CO₂.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1. CARACTERIZACIÓN DE LOS CARBONES PRECURSORES

Como precursores de las espumas de carbono se seleccionaron dos carbones bituminosos con distintas propiedades plásticas y origen: F (chino) y P (americano).

El análisis inmediato de los carbones y la determinación de sus propiedades reológicas (hinchamiento y fluidez) se realizaron de acuerdo con los procedimientos descritos en las *secciones 2.1.1 y 2.2.2 del Capítulo 1*, respectivamente.

2.2. SÍNTESIS DE ESPUMAS DE CARBONO ACTIVADAS

Como agentes químicos promotores de la microporosidad se emplearon el ZnCl₂ y el KOH. La metodología llevada a cabo para la activación química de las espumas consta de las siguientes etapas: (i) impregnación del carbón con el agente activante; (ii) formación de la espuma verde; (iii) activación mediante carbonización en el intervalo de temperaturas de 500 a 800 °C, y (iv) eliminación del agente químico. Este proceso de síntesis se refleja de forma esquemática en la **Figura 53**.

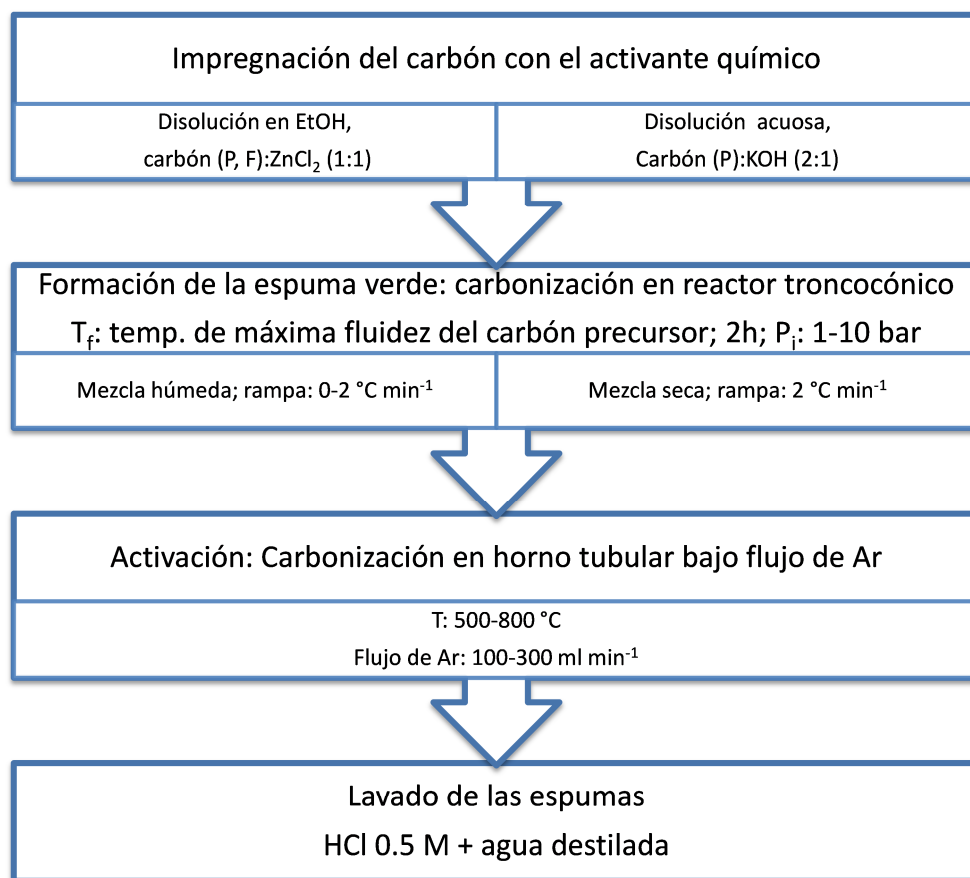


Figura 53. Esquema del método de síntesis de las espumas activadas.

2.2.1. Espumas activadas con ZnCl₂

(i) Impregnación con el agente químico

En primer lugar, se disolvieron 15 g de cloruro de zinc en 100 ml de etanol, adicionando, a continuación, 15 g de carbón (< 212 μm). La mezcla se mantuvo bajo agitación durante 2 horas, entre 60 y 75 °C. Posteriormente, la disolución se calentó a 105 °C para eliminar la mayor parte del disolvente. La pasta resultante (algo húmeda todavía) se moldeó, haciendo una pastilla, que se depositó en el interior del reactor troncocónico descrito en la *sección 2.2*, del **Capítulo 1**.

En la mayoría de los casos, el carbón se empleó directamente tal y como fue recibido; no obstante, en alguno de los ensayos, se empleó un carbón desmineralizado. El proceso de **desmineralización**, previo a la impregnación con cloruro de zinc, se llevó a cabo mediante un lavado con ácidos, de acuerdo con el procedimiento descrito por Radmacher y Mohrhauser [15]. En un experimento típico, aproximadamente 20 g de carbón, molido a tamaño de análisis, se adicionaron sobre 60 ml de una disolución de HCl 5M. La suspensión se mantuvo durante 1 hora bajo agitación, en un baño de agua termostaticado a 60 °C. Transcurrido ese tiempo, el carbón se filtró y se lavó con abundante agua destilada. A continuación, el carbón se añadió sobre 60 ml de HF concentrado, manteniendo la mezcla durante 1 hora a 60 °C. Seguidamente, se procedió de nuevo al filtrado y lavado del carbón. Por último, el carbón se trató con HCl concentrado durante 1 hora, bajo las mismas condiciones descritas anteriormente. Finalmente, el carbón lavado se secó en estufa a 60 °C durante la noche.

(ii) Formación de la espuma verde

Esta etapa consistió en una carbonización bajo presión controlada, siguiendo un protocolo similar al descrito en el *apartado 2.2 del Capítulo 1*. En un experimento típico, el reactor inertizado con He (P_i de 1 bar) y con las válvulas cerradas se colocó en el baño de arena a una temperatura de 450 °C, manteniendo esta temperatura durante 2 horas. Posteriormente, se realizaron algunos ensayos adicionales modificando diferentes variables del proceso, como la rampa de calentamiento (2 °C min^{-1} , desde 300°C hasta 450 °C), la presión inicial (10 bar) o la temperatura final (475 °C). La temperatura del proceso se seleccionó de acuerdo con la temperatura del máximo desprendimiento de volátiles del carbón, para prevenir la formación de fracturas en las paredes de los poros [16]. Por tanto, la modificación de este parámetro implicó el empleo de distintos carbones (450 °C para P y 475 °C para F).

(iii) Activación

Posteriormente, la espuma verde obtenida se carbonizó en un horno tubular bajo atmósfera de argón ($100\text{-}300\text{ ml min}^{-1}$), en el intervalo de temperaturas de 500 a 800 °C. Se empleó una rampa de calentamiento de 4 °C min^{-1} y un tiempo de residencia de 1 ó 2 horas.

(iv) Lavado de las espumas activadas

La superficie de las espumas carbonizadas mostraba un color amarillo verdoso, debido a la formación de sales de zinc, por lo que, tras la activación, se procedió al lavado de las mismas. Las muestras se lavaron con HCl 0.5 M, aplicando ultrasonidos durante 10 minutos y repitiendo este proceso un total de 3 veces. Para finalizar, se realizó un lavado con agua milli-Q, mediante extracción en Soxhlet durante 5 días.

(v) Activación físico-química conjunta

Adicionalmente, y con el fin de lograr una activación más eficiente, algunas de las espumas verdes impregnadas con el cloruro de zinc se sometieron a una activación combinada (química y física). Para ello, se emplearon las siguientes estrategias:

- a) Una vez alcanzados los 800 °C en la etapa de activación, se cambió la atmósfera de Ar a CO_2 , manteniendo un flujo constante de 100 ml min^{-1} durante 20 horas (tratamiento **AF**).
- b) Al alcanzar los 500 °C, se cambió la atmósfera de Ar a CO_2 y se mantuvo a 800 °C durante 20 horas (tratamiento **AF2**).
- c) Se empleó CO_2 desde el comienzo del tratamiento y se mantuvo 1 hora a 500 °C (tratamiento **AF5**).

Estos todos los casos, la activación se realizó en un horno tubular, bajo un flujo de 100 ml min^{-1} de CO_2 y una rampa de calentamiento de $4 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, desde temperatura ambiente hasta la temperatura deseada.

2.2.2. Espumas activadas con KOH

Aunque el proceso de síntesis al emplear KOH como agente activante consta de las mismas etapas que en el caso del ZnCl_2 , se observó que el empleo de las mismas condiciones experimentales impedía la aglomeración de las partículas de carbón durante el espumado y, en consecuencia, la obtención del monolito de carbono. Las modificaciones realizadas en los parámetros experimentales fueron:

- Relación carbón/KOH: 2/1
- Disolvente (etapa de impregnación): agua destilada
- En el reactor se introduce una pieza compacta cilíndrica, obtenida aplicando presión sobre la mezcla totalmente seca.
- Durante la etapa de espumado, la temperatura se eleva progresivamente desde 300 hasta 450 $^\circ\text{C}$, a una velocidad de calentamiento de $2 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$.

A modo de resumen, en las **Tablas 24 y 25** se indican las condiciones experimentales empleadas en la activación de las espumas. La letra inicial hace referencia al carbón de partida: P, Psmi (P desmineralizado) o F. La segunda letra representa el agente activante: Z (ZnCl_2) o K (KOH). Los dígitos finales corresponden a la temperatura de activación. Los paréntesis y corchetes indican variables empleadas durante las fases de espumado y activación, respectivamente. Por otra parte, las espumas obtenidas mediante la activación combinada se denominan agregando a su nombre un guión seguido de la referencia al tipo de tratamiento: AF, AF2 o AF5.

Tabla 24. Nomenclatura y parámetros experimentales correspondientes a las espumas de carbono activadas con ZnCl₂.

| Muestra | Espumado | | | Activación | | |
|----------------------|----------------------------------|-------------------------|---------------|-------------------------------------|---------------|---------------|
| | Rampa (°C min ⁻¹) | P _i (bar) | Temp. (°C) | Flujo Ar (ml min ⁻¹) | Tiempo (h) | Temp. (°C) |
| PZ500 | - | 1 | 450 | 100 | 1 | 500 |
| PZ | - | 1 | 450 | - | - | - |
| PZ500 | - | 1 | 450 | 100 | 1 | 500 |
| PZsmi500 | - | 1 | 450 | 100 | 1 | 500 |
| FZ500 | - | 1 | 475 | 100 | 1 | 500 |
| PZ(r)500 | 2 | 1 | 450 | 100 | 1 | 500 |
| PZ(10)500 | - | 10 | 450 | 100 | 1 | 500 |
| PZ500[300] | - | 1 | 450 | 300 | 1 | 500 |
| PZ500[2] | - | 1 | 450 | 100 | 2 | 500 |
| PZ500[2][300] | - | 1 | 450 | 300 | 2 | 500 |
| PZ600 | - | 1 | 450 | 100 | 1 | 600 |
| PZ800 | - | 1 | 450 | 100 | 1 | 800 |
| PZ-AF | - | 1 | 450 | 100 | 20 | 800* |
| PZ-AF2 | - | 1 | 450 | 100 | 20 | 800** |
| PZsmi-AF2 | - | 1 | 450 | 100 | 20 | 800** |
| PZsmi-AF5 | - | 1 | 450 | 100 | 1 | 500*** |

* atmósfera de CO₂ a partir de 800 °C** atmósfera de CO₂ a partir de 500 °C*** atmósfera de CO₂ desde el inicio

Tabla 25. Nomenclatura y parámetros experimentales correspondientes a las espumas de carbono activadas con KOH.

| Muestra | Espumado | | | Activación | | |
|------------|----------------------------------|-------------------------|---------------|-------------------------------------|---------------|---------------|
| | Rampa (°C min ⁻¹) | P _i (bar) | Temp. (°C) | Flujo Ar (ml min ⁻¹) | Tiempo (h) | Temp. (°C) |
| PK500 | - | 1 | 450 | 100 | 1 | 500 |
| PK700 | - | 1 | 450 | 100 | 1 | 700 |
| PK800 | - | 1 | 450 | 100 | 1 | 800 |
| PK(10)800 | - | 10 | 450 | 100 | 1 | 800 |
| PK800[2] | - | 1 | 450 | 100 | 2 | 800 |
| PK800[300] | - | 1 | 475 | 300 | 1 | 800 |

2.3. CARACTERIZACIÓN DE LAS ESPUMAS DE CARBONO

Las espumas preparadas a lo largo de este trabajo fueron caracterizadas atendiendo a sus propiedades físico-químicas, texturales y estructurales. A continuación, se detallan los equipos y las condiciones de análisis empleados.

2.3.1. Caracterización físico-química

2.3.1.1. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos-X

El análisis mediante XPS permitió determinar el oxígeno superficial presente en las espumas activadas. Asimismo, a partir de la deconvolución del espectro de alta resolución de la banda O 1s, se obtuvo información acerca de la naturaleza de las funcionalidades oxigenadas.

La obtención de los espectros de XPS y su interpretación se realizó según lo indicado en el *apartado 2.5.1.1*, del **Capítulo 1**.

2.3.2. Caracterización estructural

El estudio morfológico de las espumas activadas se llevó a cabo mediante SEM, empleando el equipo y las condiciones de análisis expuestas en el *apartado experimental 2.5.2.3*, del **Capítulo 1**.


| CARACTERIZACIÓN TEXTURAL  | |
|--|---|
| <input type="checkbox"/> Volumen total de poros <input type="checkbox"/> % de porosidad abierta <input type="checkbox"/> Superficie específica BET | ➤ Porosimetría de Hg y picnometría de He (ρ_{aparente} y ρ_{real}) ➤ Adsorción de N ₂ a -196 °C |
| Estructura macro y mesoporosa (5.5 nm - 250 μm) | |
| <input type="checkbox"/> Distribución de tamaño de poro | ➤ Curva de intrusión de Hg a baja y alta presión |
| Estructura meso y microporosa (0.4 - 50 nm) | |
| <input type="checkbox"/> Distribución de tamaño de poro <input type="checkbox"/> Tamaño medio de poro | ➤ Adsorción de gases: N ₂ a -196 °C y CO ₂ a 0 °C |
| <input type="checkbox"/> Volumen total de poros <input type="checkbox"/> Volumen de microporos (0.7-2 nm) | ➤ Adsorción de N ₂ a -196 °C |
| <input type="checkbox"/> Volumen de microporos estrechos (< 0.8 nm) | ➤ Adsorción de CO ₂ a 0 °C |

Figura 54. Esquema de las técnicas empleadas en la caracterización textural de las espumas de carbono.

2.3.3. Caracterización textural

La caracterización textural de las espumas de carbono comprende la determinación de los siguientes parámetros texturales: superficie específica BET, volumen total de poros, volumen de microporos, distribución de tamaños de poro, tamaño medio de poro, densidad real, densidad aparente y porcentaje de porosidad abierta. A modo de resumen, en la **Figura 54**, se indican las técnicas empleadas para la determinación de los parámetros texturales, las cuales se describen a continuación.

2.3.3.1. Picnometría de He y porosimetría de Hg

La naturaleza macroporosa de las espumas se evaluó de acuerdo con los procedimientos descritos en los *apartados* 2.5.3.1 y 2.5.3.2, del **Capítulo 1**.

2.3.3.2. Adsorción física de gases

La caracterización microporosa de las espumas se realizó mediante la adsorción física de N₂ a -196 °C y de CO₂ a 0 °C. Para cada ensayo se utilizaron unos 100 mg de muestra, previamente desgasificada a 120 °C durante 12 h. Las isothermas de adsorción física de N₂ se obtuvieron en un equipo de adsorción volumétrica Micromeritics ASAP 2420, mientras que, para las isothermas de adsorción de CO₂, se utilizó un equipo volumétrico Quantachrome Nova 4200e.

El área superficial, S_{BET}, de las espumas se determinó a partir del análisis de la isoterma de N₂, en el intervalo de presión relativa de 0.01 a 0.20, aplicando el método BET (Brunauer-Emmet-Teller). Este método permite estimar el área del sólido conocida, la cantidad de gas adsorbido necesario para formar una monocapa y el área que ocupa una de las moléculas adsorbidas (**E8 y E9**).

$$\frac{p/p_0}{V(1-p/p_0)} = \frac{1}{CV_m} + \frac{C-1}{CV_m} p/p_0 \quad (\text{E8})$$

donde, V ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$) representa el volumen llenado a la temperatura T ($^{\circ}\text{C}$) y presión relativa p/p_0 , V_m es el volumen necesario para formar una monocapa y C es un parámetro empírico relacionado con el calor de adsorción (constante BET).

$$S_{BET} = \frac{V_m N}{V_{mol}} \sigma \quad (\text{E9})$$

donde, N es el número de Avogadro, V_{mol} es el volumen de un mol de gas en condiciones estándar de presión y temperatura y σ es la sección transversal de una molécula de adsorbato (0.162 nm^2 para el N_2).

El volumen total de poros, V_p , se calculó a partir de la cantidad de N_2 adsorbida a una presión relativa de 0.975.

El volumen de microporos totales ($< 2.0 \text{ nm}$), $V_{\mu\text{p-N}_2}$, y de microporos estrechos ($< 0.7 \text{ nm}$), $V_{\mu\text{p-CO}_2}$, se estimó a partir de las isothermas de N_2 y CO_2 , respectivamente, aplicando la ecuación de Dubinin-Radushkevich (DR) (E10). El criterio seguido para aplicar la ecuación DR a las isothermas fue seleccionar el rango de presiones relativas más bajo que se ajuste a una recta (0.005-0.17 para N_2 y hasta 0.03 para CO_2).

$$\ln V = \ln V_0 - \left[\frac{1}{\beta E_0} \right]^2 \times A^2 \quad (\text{E10})$$

donde, V_0 ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$) es el volumen total de microporos, β es el coeficiente de afinidad del adsorbato (0.33 para N_2 y 0.35 para CO_2), E_0 (kJ mol^{-1}) es la energía característica y $A = RT \ln(p_0/p)$ (kJ mol^{-1}).

El volumen de mesoporos, V_{mp} , se estimó a partir de la diferencia entre el volumen total de poros (V_p) y el volumen total de microporos ($V_{\mu\text{p-N}_2}$).

La distribución de tamaños de poro (PSD) se determinó aplicando la *nonlocal density functional theory* (NLDFT) tanto a las isothermas de adsorción de N_2 , como

a las de CO₂. El tamaño medio de poro se calculó mediante la ecuación de Stoeckli y Ballerini (**E11**).

$$L_0 = \frac{10.8}{(E_0 - 11.4)} \quad (\mathbf{E11})$$

donde, E₀ representa el valor de la energía característica obtenido de la ecuación DR. Dicha relación se considera válida para materiales con una microporosidad comprendida entre 0.35 y 1.3 nm (equivalentes a valores de energía característica comprendidos entre 20 y 42 kJ mol⁻¹) [17].

2.4. EVALUACIÓN DE LA CAPACIDAD DE ALMACENAMIENTO DE CO₂ POR LAS ESPUMAS ACTIVADAS

Para evaluar la idoneidad de las espumas activadas como sorbentes de CO₂, se analizaron los siguientes parámetros: capacidad de adsorción, selectividad, cinética de adsorción y regeneración del sorbente.

La **capacidad de almacenamiento de CO₂** de las espumas activadas (mg de CO₂ g⁻¹ de sorbente o mmol de CO₂ g⁻¹ de sorbente) se evaluó empleando un equipo volumétrico Quantachrome Nova 4200e, a 25 °C. Este mismo equipo se empleó para determinar la capacidad de adsorción de N₂ a 25 °C, con objeto de estimar la **selectividad relativa CO₂/N₂**. Antes de todos los análisis, las muestras se desgasificaron a 120 °C durante 12 h.

El calor isostérico de reacción o entalpía diferencial de adsorción aporta información de la fuerza de unión entre el adsorbato y el adsorbente, permitiendo estimar la **energía necesaria para regenerar el sorbente**. Valores comprendidos entre 22 y 30 kJ mol⁻¹ corresponden a procesos de fisorción y valores superiores indican la existencia de quimisorción [18]. El calor isostérico se determinó aplicando la ecuación de Clausius-Clapeyron (**E12**) a los datos obtenidos a partir de las isothermas de adsorción de CO₂ a diferentes temperaturas (0, 25 y 50 °C).

$$\left[\frac{\partial \ln P}{\partial (1/T)} \right]_q = \frac{-\Delta H}{R} \quad (\text{E12})$$

La **regeneración del sorbente** se evaluó mediante experimentos de adsorción/desorción en una termobalanza TA Instruments, modelo STD 2960, a 25 °C, bajo presión atmosférica. Para eliminar posibles sustancias adsorbidas en las espumas, antes de comenzar el ensayo, las muestras se sometieron a 200 °C durante 1 h bajo atmósfera de He (100 ml min⁻¹) y, posteriormente, se enfrió hasta la temperatura de trabajo (25 °C). Una vez estabilizada la temperatura, se cambió la corriente de He por CO₂ de elevada pureza (100 ml min⁻¹), manteniendo dicha atmósfera durante 30 minutos. La desorción de CO₂ se realizó bajo atmósfera de He (100 ml min⁻¹), sin modificar la temperatura de trabajo. Los ciclos de adsorción-desorción se repitieron de forma secuencial un total de 6 veces.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. CARACTERIZACIÓN DE LAS ESPUMAS ACTIVADAS CON ZnCl₂

En la **Figura 55**, se muestran las imágenes de SEM correspondientes a la espuma P500 sin activar y a la espuma activada con cloruro de zinc, PZ500. Ambas muestras presentan una estructura macroporosa abierta interconectada, por lo que la adición del agente químico al carbón precursor en una proporción 1:1 mantiene la estructura tridimensional característica de las espumas de carbono. No obstante, para adiciones superiores (por ejemplo 2:1), el cloruro de zinc dificulta la aglomeración de las partículas de carbón, impidiendo la obtención del monolito de carbono.

Tal y como se observa en las **Figuras 55a-55d**, el tamaño de los macroporos principales es muy similar en ambas espumas, variando en el intervalo de 0.5 a 1.5 nm. Sin embargo, una ampliación de las imágenes (**Figuras 55e-55f**) permite apreciar como la activación promueve la creación de un mayor número de poros en las paredes de los poros principales, observándose, además, la presencia de poros de tamaño inferior a 10 μm inexistentes en la espuma sin activar. Estas diferencias en la morfología de las espumas se confirman al analizar los resultados obtenidos mediante porosimetría de Hg. De este modo, en la **Figura 56**, se muestra como la espuma PZ500, en comparación con la espuma P500, presenta una distribución de tamaño de poro más ancha, con un aumento significativo del volumen de poros en el intervalo de 50 a 5 μm . A partir de los datos extraídos de los análisis de porosimetría de Hg y picnometría de He, también es posible constatar un aumento del volumen de poros totales (V_{Hg}) y del porcentaje de porosidad abierta (ϵ), lo cual, origina que la espuma PZ500 posea una densidad aparente (ρ_{Hg}) inferior a la espuma sin activar P500 ($0.58 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ frente a $0.92 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$) (**Tabla 26**).

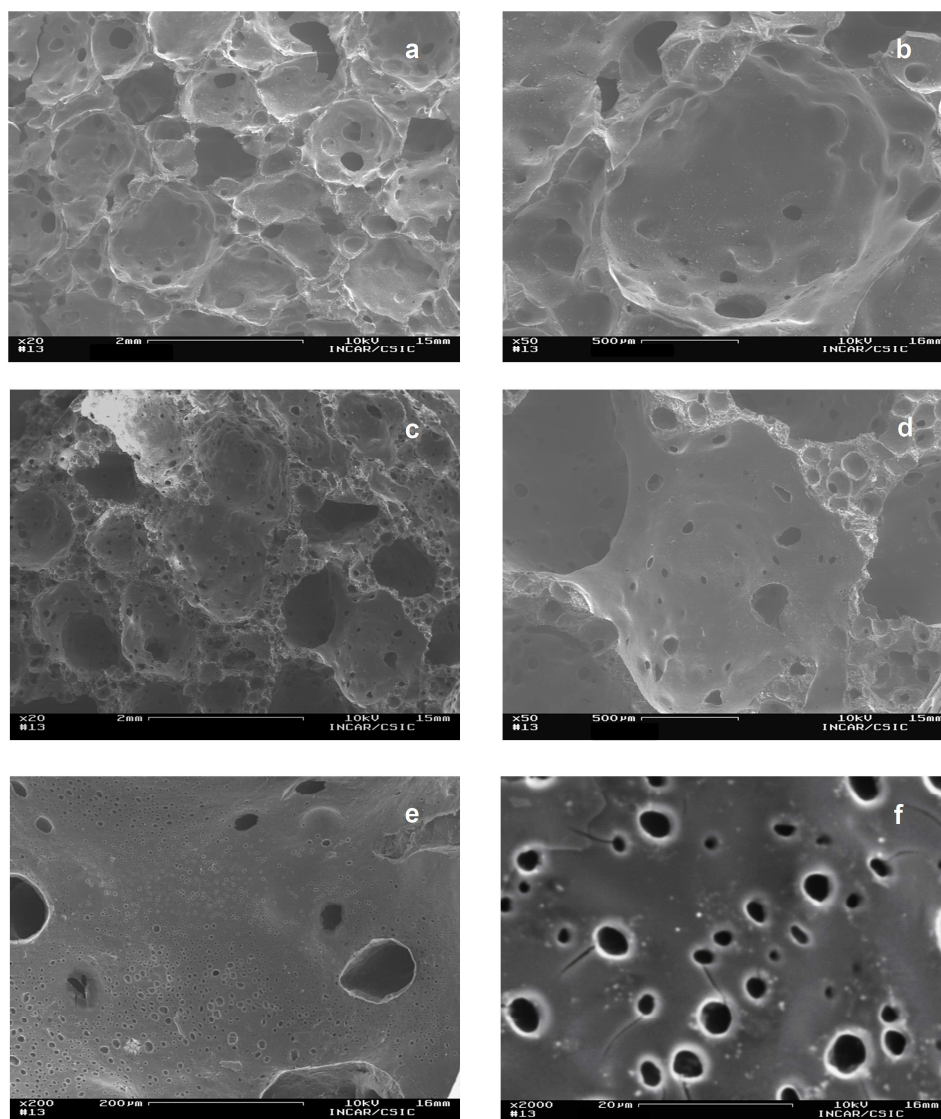


Figura 55. Micrografías de SEM correspondientes a la espuma P500 (a,b) y a la espuma activada PZ500 (c-f).

Tabla 26. Parámetros obtenidos mediante porosimetría de Hg y He, correspondientes a las espumas sin activar, P500 y PZ, y a las espumas activadas PZ500, PZsmi500 y PZ800.

| Espuma | Densidad real (ρ_{He} , g cm ⁻³) | Densidad aparente (ρ_{Hg} , g cm ⁻³) | Porosidad abierta (ϵ , %) | Volumen total de poros (V_{Hg} , cm ³ g ⁻¹) |
|-----------------|--|--|--|---|
| P500 | 1.59 | 0.92 | 42.1 | 0.46 |
| PZ | 1.46 | 0.51 | 65.0 | 1.27 |
| PZ500 | 1.60 | 0.58 | 63.9 | 1.11 |
| PZ600 | 1.66 | 0.42 | 74.8 | 1.79 |
| PZ800 | 2.04 | 0.58 | 71.6 | 1.24 |
| PZsmi500 | 1.80 | 0.31 | 82.7 | 2.65 |

A la vista de los resultados mostrados en la **Tabla 26** y en la **Figura 56**, cabe destacar que la espuma verde PZ, la cual no ha sido sometida al tratamiento térmico a 500 °C (etapa de activación), presenta una densidad aparente y una distribución de tamaño de poro muy similares a los de la espuma activada, PZ500. Estos resultados indican que el desarrollo macroporoso alcanzado por las espumas PZ500 y PZ se produce como consecuencia de la presencia de ZnCl₂ en el medio de reacción durante la etapa de espumado y no durante la etapa de activación posterior. La adición de ZnCl₂ lleva asociado un incremento de la presión en el reactor durante el espumado, desde 70 hasta 94 bar. Este fenómeno puede ser debido a que la mezcla introducida en el reactor no está completamente seca y/o a la pérdida de humedad asociada a la transferencia de moléculas de agua del precursor carbonoso al ZnCl₂ [13, 19]. Si bien el aumento de la presión en el reactor podría ser la causa de la reducción del tamaño medio de poro, no explica el por qué del aumento en el volumen total de poros (**Tabla 26**).

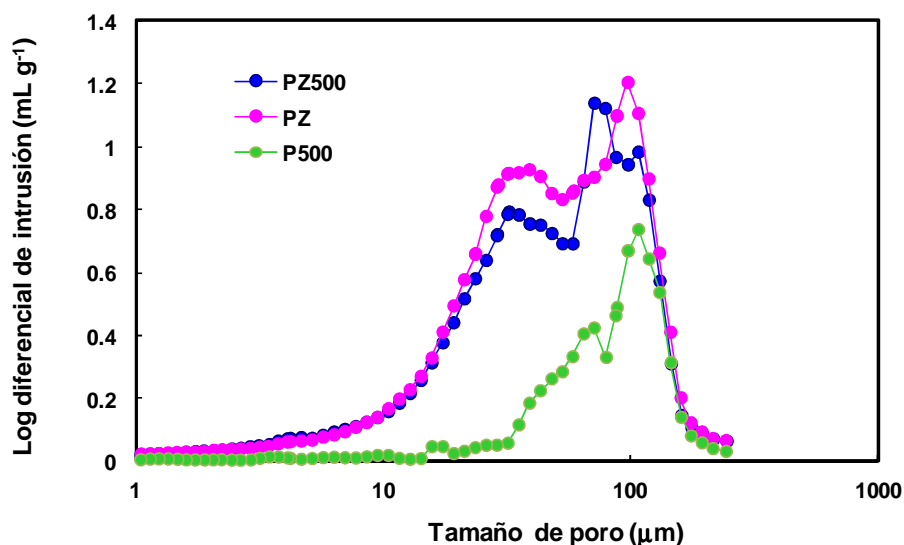


Figura 56. Distribución de tamaños de poro de las espumas P500, PZ y PZ500, obtenidas mediante porosimetría de Hg.

Tal y como se expuso con anterioridad en el **Capítulo 1** (*apartado 3.1*), otro parámetro determinante de la estructura porosa de las espumas es la fluidez del medio. Según los estudios realizados por Calvo y col., un aumento de la fluidez durante el proceso de espumado da lugar a espumas con un mayor volumen de poros y de porosidad abierta, es decir, a espumas con una menor densidad aparente [20].

Durante la formación de la espuma verde coexisten dos tipos de reacciones opuestas. Por un lado, reacciones de craqueo de los enlaces C-C y, por otro, reacciones de aromatización y condensación. Teniendo en cuenta que el cloruro de zinc promueve reacciones de deshidrogenación en la estructura carbonosa por debajo de 400 °C [19], cabe esperar un incremento de la fluidez en el medio, ya que los radicales procedentes de las reacciones de craqueo pueden estabilizarse con el hidrógeno presente en el reactor, favoreciendo así la solvólisis del carbón y

dificultando las reacciones de aromatización/condensación. Con el fin de comprobar esta hipótesis, se llevó a cabo un experimento a 550 °C, en un horno tubular, bajo atmósfera de N₂. El carbonizado obtenido a partir de la mezcla carbón/ZnCl₂ mostró un hinchamiento superior al 50% respecto del carbón individual (**Figura 57**), lo que demuestra que el ZnCl₂ aumenta la fluidez del medio. Por tanto, se puede concluir que las espumas impregnadas con cloruro de zinc, PZ y PZ500, presentan una densidad inferior a la espuma sin impregnar P500, como consecuencia de la mayor fluidez inducida por el cloruro de zinc durante la etapa de espumado.

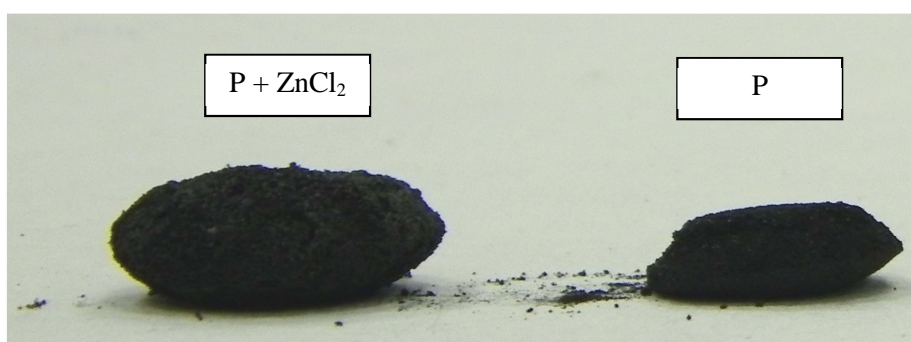


Figura 57. Residuos obtenidos tras los experimentos de hinchamiento.

Tal y como se comentó en la introducción general de este trabajo, las espumas de carbono derivadas de carbones bituminosos son materiales esencialmente macroporosos con escasa área superficial. De este modo, en la **Figura 58**, se puede observar como la espuma sin activar, P500, presenta una nula capacidad de adsorción de N₂ (< 5 cm³ g⁻¹). Los resultados obtenidos para la espuma activada, PZ500, muestran un aumento en la capacidad de adsorción (160 cm³ g⁻¹), lo que se traduce en un incremento del área superficial BET (S_{BET}) y del volumen de poros texturales (V_p), alcanzándose unos valores de 663 m² g⁻¹ y 0.28 cm³ g⁻¹, respectivamente. Esta muestra presenta una isoterma tipo I de acuerdo con la clasificación BDDT, caracterizada por una rápida adsorción de gas a presiones

relativas bajas y una meseta a presiones más elevadas, todo ello indicativo de que el volumen adsorbido fuera de los microporos es muy pequeño.

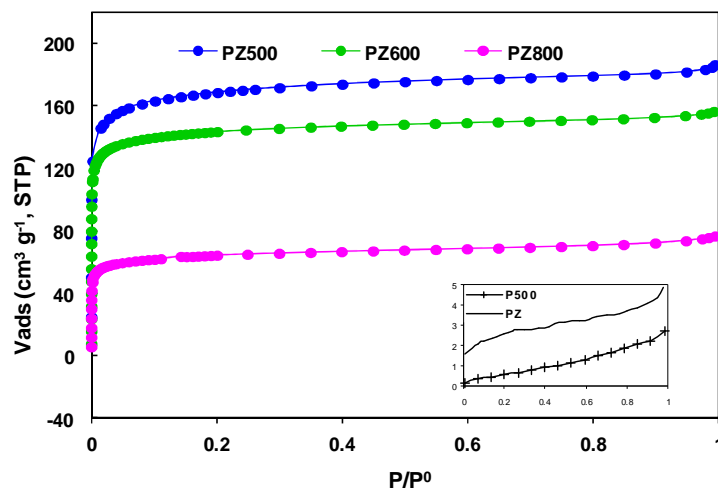


Figura 58. Isotermas de adsorción de N_2 correspondientes a las espumas P500, PZ, PZ500, PZ600 y PZ800.

En la **Tabla 27**, se recogen los parámetros texturales obtenidos a partir de las isotermas de N_2 a $-196\text{ }^\circ\text{C}$ y de CO_2 a $0\text{ }^\circ\text{C}$. Ambos adsorbatos proporcionan información complementaria de la textura porosa. Así, mientras la adsorción de CO_2 a $0\text{ }^\circ\text{C}$ y presión atmosférica se limita a los poros inferiores a 1 nm , el N_2 cubre un rango de poros más anchos, pero presenta problemas de difusión en los poros más estrechos ($< 0.6\text{ nm}$). El volumen de microporos obtenido tras aplicar el método de Dubinin-Radushkevich a ambas isotermas es muy similar, lo cual se traduce en una distribución de poros homogénea, dentro del rango de los microporos, entre 0.6 y 1.1 nm [21]. Este resultado se confirma al analizar la distribución de tamaños poro mostrada en la **Figura 59**, en donde se aprecian claramente dos máximos, a 0.7 y 1.1 nm . No obstante, debe tenerse en cuenta que el mínimo a $\sim 1\text{ nm}$ no es real y se deriva de las hipótesis asumidas por el método NLDFT. Adicionalmente, se calculó el tamaño medio de poro de acuerdo a la

ecuación de Stoeckli y Ballerini, obteniéndose unos valores de 0.68 y 1.1 nm, a partir de las isothermas de adsorción de CO₂ y N₂, respectivamente (**Tabla 27**).

Tabla 27. Características texturales correspondientes a las espumas sin activar P500 y PZ, y las espumas activadas PZ500, PZ600, PZ800 y PZsmi500.

| Espuma | S _{BET} (m ² g ⁻¹) | V _p (cm ³ g ⁻¹) | V _{μp-N2} (cm ³ g ⁻¹) | V _{μp-CO2} (cm ³ g ⁻¹) | L _{0(N2)} (cm ³ g ⁻¹) | L _{0(CO2)} (cm ³ g ⁻¹) |
|-----------------|---|--|--|---|--|---|
| P500 | 2 | - | - | - | - | - |
| PZ | 10 | - | - | - | - | - |
| PZ500 | 663 | 0.28 | 0.25 | 0.21 | 1.1 | 0.68 |
| PZ600 | 572 | 0.24 | 0.22 | 0.21 | 0.8 | 0.55 |
| PZ800 | 252 | 0.12 | 0.10 | 0.12 | 0.9 | 0.56 |
| PZsmi500 | 720 | 0.31 | 0.28 | 0.22 | 1.0 | 0.68 |

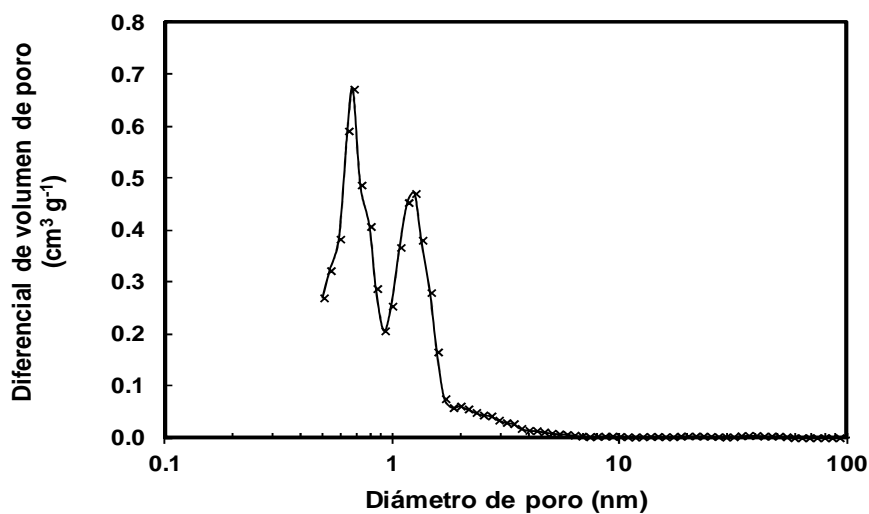


Figura 59. Distribución de tamaño de poro para la espuma PZ500, obtenida aplicando el método NLDFT a la isoterma de N₂ a -196 °C.

Por otro lado, en la **Figura 58**, se puede comprobar como la espuma PZ presenta una isoterma de adsorción tipo II, similar a la de la espuma sin activar P500 y característica de sólidos no porosos ($S_{\text{BET}} = 10 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$).

El mecanismo a través del cual el cloruro de zinc induce el desarrollo de porosidad ha sido ampliamente estudiado [13, 19, 22]. De este modo, cuando el precursor carbonoso es un material lignocelulósico, el activante se introduce en el interior de las partículas, favoreciendo procesos de deshidratación, lo cual lleva asociada la formación de compuestos hidratados [14, 19]. Dichos compuestos actúan como molde en la creación de la porosidad, evitando la contracción de las partículas durante el tratamiento térmico. En el caso de emplear carbones como precursores, el desarrollo de la porosidad tiene lugar a través de un mecanismo diferente. Tal y como se comentó con anterioridad, en los carbones, el ZnCl_2 promueve reacciones de deshidrogenación de las estructuras alifáticas, al mismo tiempo que provoca un aumento en la proporción de hidrógeno aromático [19]. Este proceso, que tiene lugar durante las primeras etapas de la pirólisis ($< 400 \text{ }^\circ\text{C}$), retarda la eliminación de alquitranes y favorece la formación de enlaces entrecruzados entre las láminas aromáticas de carbono. Estos enlaces provocan una reorganización irregular de los sistemas planos aromáticos, de modo que se generan huecos entre ellos. Estos espacios libres pueden ser ocupados por C desorganizado, resultante de la descomposición de la materia orgánica, o por la deposición de alquitranes [22]. La baja temperatura del proceso de espumado, unida a la presión en el interior del reactor, impide que los alquitranes abandonen la estructura porosa y, por ello, los poros no son accesibles en la espuma PZ, pero en la carbonización a $500 \text{ }^\circ\text{C}$, los compuestos que bloquean la porosidad son eliminados.

A la vista de estos resultados, se puede concluir que, mientras la estructura macroporosa se define mayoritariamente durante la etapa de espumado, el

desarrollo de la microporosidad tiene lugar durante la carbonización posterior. Es por ello que a este segundo tratamiento se le denominó etapa de activación.

Al aumentar la temperatura de activación, desde 500 a 800 °C, se origina una disminución en la capacidad de adsorción (**Figura 58**). Este hecho, observado previamente por otros investigadores, se produce como consecuencia de la ruptura de los enlaces entrecruzados entre las unidades aromáticas, los cuales se debilitan al aumentar la temperatura, provocando una agrupación de los agregados carbonosos. En el caso de las espumas, el aumento de la temperatura provoca el colapso de los microporos más anchos, como se deduce de la curvatura más cerrada que presentan las isothermas de N₂. Además, se puede comprobar, en la **Tabla 27**, como el volumen de poro determinado mediante adsorción de CO₂ para la muestra PZ800 es superior al determinado mediante N₂ ($V_{\mu\text{p-N}_2} < V_{\mu\text{p-CO}_2}$), indicando una distribución de microporos estrecha (< 0.7 nm).

Por otro lado, los datos obtenidos mediante porosimetría de mercurio reflejan un aumento de la macroporosidad (**Tabla 26**), como consecuencia del desprendimiento de materias volátiles todavía presentes en la estructura carbonosa.

Un paso fundamental en cualquier activación química es la eliminación del agente activante mediante una etapa de lavado. Estos compuestos tienden a localizarse dentro de los poros, por lo que un lavado incompleto del material da lugar a un menor grado de desarrollo textural, es decir, a parámetros S_{BET} y V_p inferiores. El lavado de las espumas activadas se llevó a cabo con una disolución acuosa 0.5 M de HCl y agua destilada. Para comprobar que el lavado es eficaz, se estudió la composición superficial de la espuma PZ500 mediante SEM-EDAX. En la **Figura 60**, se observa como un lavado con agua destilada a temperatura ambiente bajo ultrasonidos (PZ500_U) es insuficiente para eliminar las sales de Zn, siendo necesario realizar un lavado en Soxhlet durante 5 días para eliminar por completo los cloruros (PZ500_S5). Concretamente, se pasa de un área de

290 m² g⁻¹ para la espuma PZ500_U, a 663 m² g⁻¹, tras un lavado apropiado, en la espuma PZ500_S5.

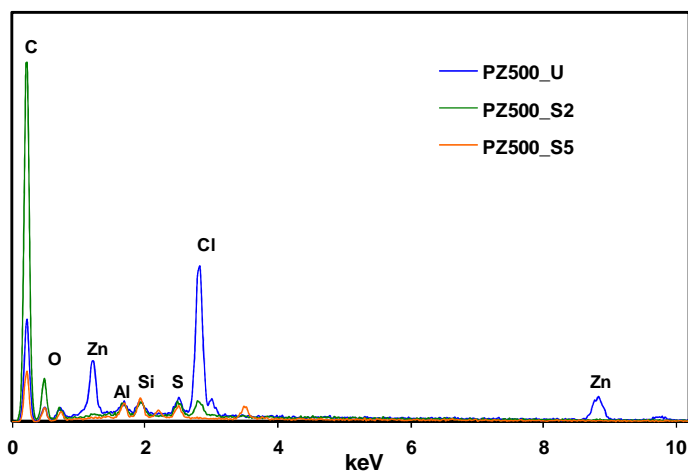


Figura 60. Espectro de SEM-EDAX para la espuma PZ500 tras diferentes lavados.

3.1.1. Eliminación de la materia mineral

La materia mineral inherente a los carbones precursores de las espumas, además de actuar como fase inactiva en la adsorción de gases, también podría bloquear el acceso a los poros. Por lo tanto, cabe esperar un aumento de los parámetros texturales tras someter al carbón a un proceso de desmineralización. La metodología empleada, descrita en detalle en la sección experimental de este capítulo (*apartado 2.2.1*) y consistente en sucesivos lavados con ácidos fuertes, permitió rebajar el contenido en cenizas desde un 6.46% hasta un 0.48%. Tras llevar a cabo el proceso de activación (impregnación, espumado, activación y lavado) sobre el carbón desmineralizado, la muestra resultante, PZsmi500, mostró un incremento del área específica del 8.6% respecto de la muestra PZ500 (**Tabla 26**). Adicionalmente, se estimó teóricamente la S_{BET} correspondiente a la muestra PZ500, en el caso de que se hubiese eliminado toda la materia mineral.

Cálculos teóricos

El rendimiento del proceso de síntesis de las espumas activadas derivadas del carbón P fue del 74%, suponiendo que todo el cloruro de zinc permanece en la estructura carbonosa hasta la etapa de lavado. El carbón precursor posee un porcentaje de cenizas de 6.46%, por lo que, después del proceso de activación, el porcentaje de materia mineral en la espuma activada sería del 8.73%. Por tanto, si se eliminase por completo la materia mineral se debería producir un incremento del área del 9.5%.

$$663 \text{ m}^2/\text{g} \text{ espuma} \times 100 \text{ g} \text{ espuma} / (100 - 8.73) \text{ g} \text{ carbono} = 726 \text{ m}^2/\text{g} \text{ carbono}$$

$$(726 \text{ m}^2/\text{g} - 663 \text{ m}^2/\text{g}) \times 100 / 663 \text{ m}^2/\text{g} = 9.5\%$$

El valor experimental presenta una desviación inferior al 1% respecto al calculado, lo que demuestra que la materia mineral no inhibe la creación de microporosidad ni se halla bloqueando la porosidad existente. Simplemente, actúa como fase inactiva rebajando el volumen de gas adsorbido por gramo de muestra.

En cuanto a su estructura macroporosa, los resultados obtenidos, que se detallan en la **Tabla 26**, revelan un aumento significativo en el volumen de poros (V_{Hg}), así como en la porosidad abierta (ϵ), al eliminar la materia mineral. En este caso, el valor esperado ($1.21 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$) es muy inferior al real ($2.65 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$), por lo se puede concluir que la materia mineral dificulta el desarrollo macroporoso en las espumas, especialmente en el intervalo comprendido entre 10 y 45 μm (**Figura 56**). Este fenómeno probablemente sea debido a la disminución de la fluidez en el medio durante el espumado, como consecuencia de la presencia de partículas insolubles de materia inorgánica.

De acuerdo con los resultados expuestos hasta el momento, se puede inferir que el proceso de síntesis de espumas desarrollado en este trabajo se presenta como un método válido para la síntesis de espumas de carbono con una estructura macro y

microporosa. A continuación, y con objeto de intentar controlar el desarrollo textural de las espumas, se procedió a estudiar la influencia de diferentes variables involucradas en el método de síntesis. Este estudio se dividió en dos partes, por un lado, se evaluaron aquellas variables implicadas en la etapa de espumado y, por otro, aquellas que afectan a la etapa de activación.

3.1.2. Influencia de las condiciones del proceso de espumado

Los parámetros experimentales evaluados durante la etapa de espumado fueron el carbón precursor, la rampa de calentamiento y la presión inicial.

Las isothermas obtenidas en estos casos, que se muestran en la **Figura 61**, son muy similares, independientemente de las condiciones del espumado, lo que indica que la modificación de estos parámetros apenas influye en el desarrollo de la microporosidad (**Tabla28**).

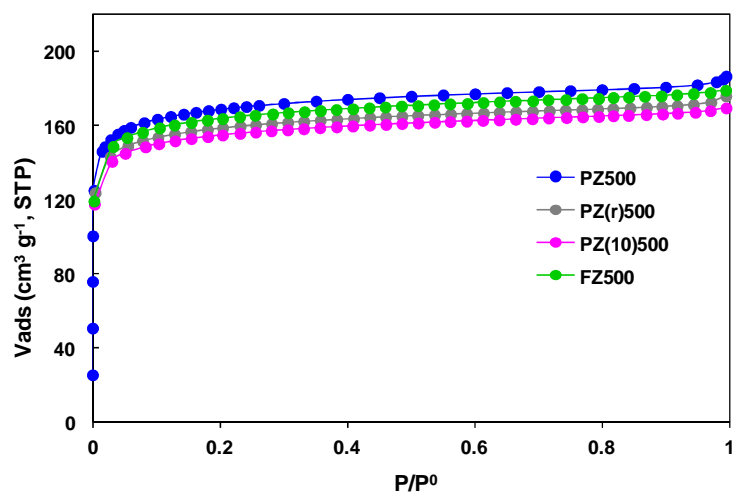


Figura 61. Isothermas de adsorción de N₂ correspondientes a las espumas obtenidas bajo distintas condiciones de espumado.

Tabla 28. Características texturales de las espumas de carbono obtenidas bajo distintas condiciones de espumado.

| Espuma | S_{BET} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$) | V_t ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$) | $V_{\mu\text{p-N}_2}$ ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$) | V_{meso} ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$) | $V_{\mu\text{p-CO}_2}$ ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$) |
|------------------|--|--|--|--|---|
| PZ500 | 663 | 028 | 0.25 | 0.03 | 0.21 |
| PZ(r)500 | 615 | 0.28 | 0.26 | 0.02 | 0.21 |
| PZ(10)500 | 598 | 0.27 | 0.25 | 0.02 | 0.21 |
| FZ500 | 655 | 0.26 | 0.24 | 0.02 | 0.21 |

Sin embargo, los resultados obtenidos a partir de los ensayos de porosimetría de mercurio y densidad de helio muestran diferencias significativas en la estructura macroporosa de las espumas resultantes, en función del carbón precursor empleado (**Tabla 29**). De este modo, al emplear el carbón F se obtiene una espuma menos densa y con mayor porosidad. De acuerdo con las propiedades físico-químicas reflejadas en la **Tabla 30**, el carbón F es un carbón bituminosos bajo en volátiles, mientras el carbón P posee un elevado contenido en materias volátiles. Estas diferencias provocan que la presión generada en el interior del reactor, durante el espumado, en el caso del carbón F, sea inferior (54 bar) a la alcanzada con el carbón P (94 bar). Según estudios previos, aún cuando los carbones poseen una elevada fluidez, si la presión se incrementa demasiado, es decir, excede un cierto valor, las reacciones de condensación se desarrollan en una elevada proporción, lo que lleva asociada la obtención de espumas más densas [20]. Por tanto, las condiciones de síntesis, al adicionar ZnCl_2 , favorecen el desarrollo de la porosidad en el carbón con menor contenido en materia volátil (F). Por otro lado, la menor fluidez del carbón F dificulta la unión entre poros adyacente, obteniéndose, de esta forma, una distribución de poros más estrecha, centrada en 37 nm (**Figura 62**).

Tabla 29. Propiedades de las espumas activadas obtenidas bajo distintas condiciones de espumado.

| Espuma | Densidad real ($\rho_{\text{He}}, \text{g cm}^{-3}$) | Densidad aparente ($\rho_{\text{Hg}}, \text{g cm}^{-3}$) | Porosidad abierta ($\epsilon, \%$) | Volumen total de poros ($V_{\text{Hg}}, \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$) |
|------------------|--|--|--|---|
| PZ500 | 1.60 | 0.58 | 63.9 | 1.11 |
| FZ500 | 1.51 | 0.43 | 71.6 | 1.67 |
| PZ(r)500 | 1.50 | 0.53 | 64.7 | 1.22 |
| PZ(10)500 | 1.58 | 0.52 | 67.2 | 1.30 |

Tabla 30. Propiedades físico-químicas de los carbones P y F.

| | P | F |
|---|------------------|----------|
| <i>Gieseler</i> | | |
| Temp. de reblandecimiento (°C) | 391 | 440 |
| Temp. de solidificación (°C) | 482 | 494 |
| Temp. de máxima fluidez (°C) | 443 | 470 |
| Fluidez (ddpm) | 12401 | 12 |
| Índice de hinchamiento en crisol | 6 ^{1/2} | 8 |
| <i>Análisis inmediato</i> | | |
| Materia volátil (% b.s.) | 29.8 | 17.5 |
| Cenizas (% b.s.) | 6.5 | 10.0 |

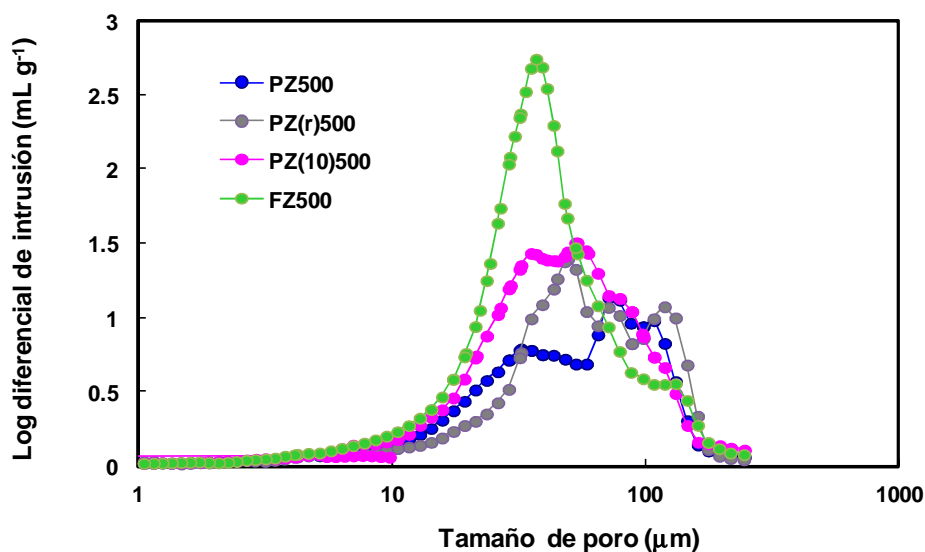


Figura 62. Distribución de tamaños de poro para las espumas PZ500, PZ(r)500, PZ(10)500 y FZ500, obtenidas mediante porosimetría de Hg.

3.1.3. Influencia de las variables involucradas en el proceso de activación

Una vez fijada la temperatura óptima de 500 °C para la etapa de activación, las condiciones experimentales evaluadas en este apartado han sido el flujo de Ar y el tiempo de duración del tratamiento.

Como ya se ha indicado anteriormente, durante la etapa de activación tiene lugar la eliminación de los componentes que bloquean la porosidad. Por tanto, cabe esperar que, al aumentar tanto el tiempo como el flujo de Ar, se favorezca el proceso y, en consecuencia, el desarrollo textural [23]. En este sentido, en las **Tablas 31 y 32**, se observa como un aumento del flujo de Ar desde 100 a 300 ml min⁻¹, así como del tiempo de 1 a 2 h, favorece el desarrollo tanto de la estructura microporosa como macroporosa. Asimismo, en la **Figura 63**, se puede comprobar como la espuma PZ500[300][2] experimenta un aumento significativo en la capacidad de adsorción de N₂, en comparación con la espuma PZ500, lo cual

se traduce en un incremento de la superficie específica BET ($762 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ frente a $663 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) y del volumen de poros ($0.30 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ frente a $0.25 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$).

Tabla 31. Características texturales de algunas espumas de carbono.

| Espuma | S_{BET} ($\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$) | V_{p} ($\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$) | $V_{\mu\text{p-N}_2}$ ($\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$) | V_{meso} ($\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$) | $V_{\mu\text{p-CO}_2}$ ($\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$) |
|----------------------|---|--|---|---|--|
| PZ500 | 663 | 0.28 | 0.25 | 0.03 | 0.21 |
| PZ500[300] | 700 | 0.30 | 0.29 | 0.01 | 0.22 |
| PZ500[2] | 672 | 0.29 | 0.27 | 0.02 | 0.22 |
| PZ500[300][2] | 762 | 0.32 | 0.30 | 0.02 | 0.23 |

Tabla 32. Propiedades de las espumas activadas obtenidas bajo distintas condiciones de activación.

| Espuma | Densidad real ($\rho_{\text{He}}, \text{g cm}^{-3}$) | Densidad aparente ($\rho_{\text{Hg}}, \text{g cm}^{-3}$) | Porosidad abierta ($\epsilon, \%$) | Volumen total de poros ($V_{\text{Hg}}, \text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$) |
|----------------------|--|--|--|--|
| PZ500 | 1.60 | 0.58 | 63.9 | 1.11 |
| PZ500[300] | 1.51 | 0.49 | 67.2 | 1.36 |
| PZ500[2] | 1.52 | 0.44 | 62.7 | 1.59 |
| PZ500[300][2] | 1.53 | 0.42 | 72.4 | 1.40 |

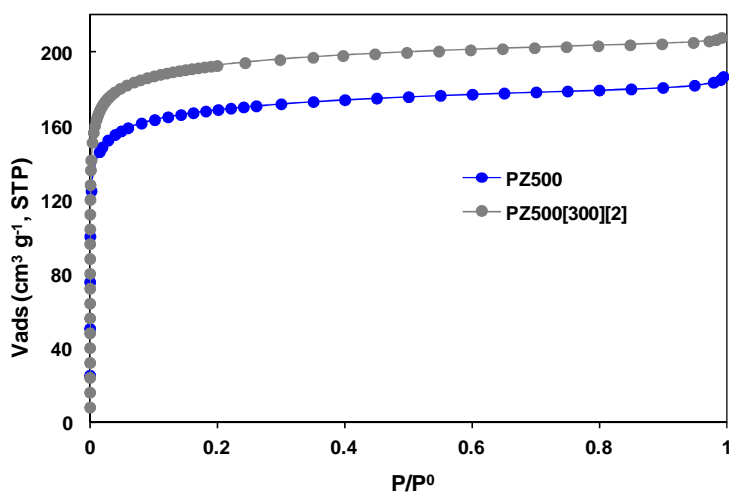


Figura 63. Isotermas de adsorción de N₂, correspondientes a las espumas obtenidas bajo distintas condiciones de activación.

3.1.4. Análisis de la activación física con CO₂

El proceso de activación física consiste en una gasificación de la estructura carbonosa a través del empleo de gases oxidantes, durante el cual pueden tener lugar uno o varios de los siguientes procesos: (i) limpieza de microporos, lo cual permite eliminar más fácilmente el C desorganizado y los restos de alquitranes que pudieran quedar de anteriores carbonizaciones; (ii) gasificación de las paredes de los poros y eliminación de las constricciones de los microporos estrechos, y (iii) formación de enlaces C-O en la superficie [24].

Como se ha reflejado en el apartado 3.1, el aumento de la temperatura de activación reduce significativamente los parámetros texturales de las espumas. Por contra, las espumas activadas a 500 °C poseen bajos valores de conductividad eléctrica y resistencia mecánica. Con objeto de mejorar las propiedades estructurales de las espumas, se procedió a realizar una activación química y física combinada sobre algunas de las espumas, que permitiese aumentar la temperatura del tratamiento, sin rebajar sus propiedades texturales. Según estudios previos, una

combinación de ambas activaciones favorece el desarrollo de la porosidad, al mismo tiempo que aumenta el tamaño de los microporos existentes [13, 19, 25]. El mecanismo se basa en la eliminación del cloruro de zinc de la estructura carbonosa, por encima de 700 °C, y la posterior gasificación del carbono situado en las paredes de los poros vacantes [26].

Tabla 33. Características texturales correspondientes a las espumas PZ500, PZ800, PZ-AF, PZ-AF2 y PZ-AF5.

| Espuma | S_{BET} (m² g⁻¹) | V_t (cm³ g⁻¹) | V_{μp-N2} (cm³ g⁻¹) | V_{meso} (cm³ g⁻¹) | V_{μp-CO2} (cm³ g⁻¹) |
|---------------|---|--|--|---|---|
| PZ500 | 663 | 0.28 | 0.25 | 0.03 | 0.21 |
| PZ800 | 252 | 0.12 | 0.10 | 0.02 | 0.13 |
| PZ-AF | 364 | 0.18 | 0.14 | 0.04 | 0.13 |
| PZ-AF2 | 630 | 0.33 | 0.24 | 0.09 | 0.16 |
| PZ-AF5 | 660 | 0.28 | 0.26 | 0.02 | 0.22 |

En la **Tabla 33**, se reflejan los parámetros texturales de las espumas obtenidas tras la activación combinada, PZ-AF, PZ-AF2 y PZ-AF5, frente a los obtenidos para las espumas activadas químicamente PZ500 y PZ800. La muestra PZ-AF5 presenta unos parámetros texturales semejantes a los mostrados por la espuma PZ500, indicativos de que el empleo de una atmósfera oxidante a 500 °C no afecta al desarrollo microporoso de las espumas. Por otro lado, los resultados obtenidos para las espumas PZ-AF y PZ-AF2 demuestran que la activación combinada es capaz de evitar el colapso de los poros a 800 °C, ya que ambas espumas presentan unos parámetros superiores a su análoga obtenida bajo atmósfera inerte, PZ800. Asimismo, cabe destacar, que, para que el tratamiento sea lo más efectivo posible, la atmósfera oxidante debe emplearse a partir de los 500 °C y no una vez alcanzados los 800 °C, ya que únicamente la espuma PZ-AF2 presenta unos

parámetros texturales comparables a la espuma PZ500 ($S_{\text{BET}} = 600 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ y $V_{\mu\text{p-N}_2} > 0.20 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$). Además, en la **Figura 64**, se observa como la isoterma de adsorción de N_2 correspondiente a dicha muestra presenta un incremento en la capacidad de adsorción a elevadas presiones relativas, lo cual implica un aumento de la meso y macroporosidad. Estas observaciones son características de procesos con un alto grado de activación física, en los cuales tiene lugar la gasificación de las paredes de los poros [24].

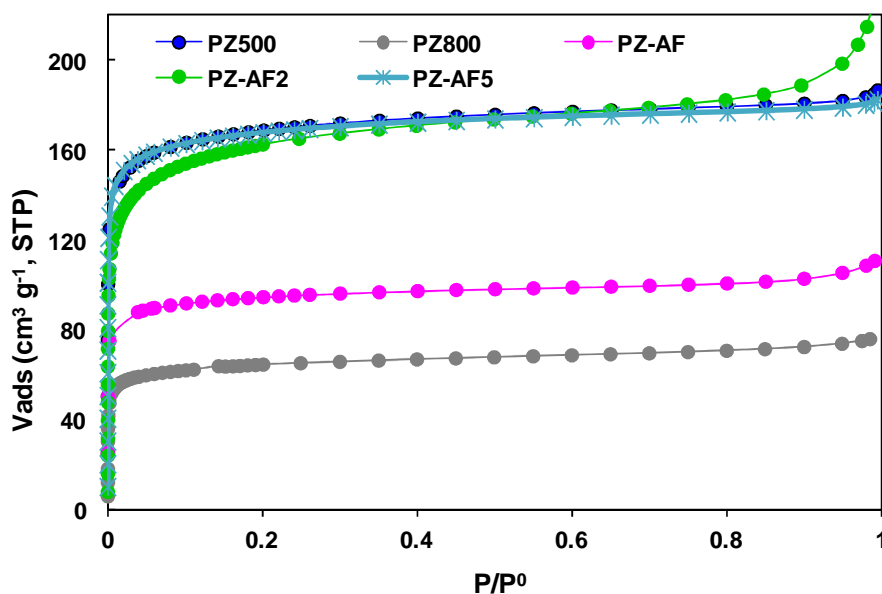


Figura 64. Isotermas de adsorción de N_2 correspondientes a las espumas PZ500, PZ800, PZ-AF, PZ-AF2 y PZ-AF5.

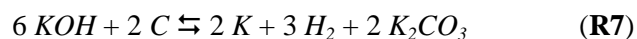
Generalmente, los procesos de activación física se llevan a cabo a temperaturas comprendidas entre 700 y 900 °C, ya que es en este rango de temperaturas en el que se produce la gasificación del carbonizado. Por ello, resulta interesante analizar el motivo por el cual la activación física no es capaz de favorecer el desarrollo textural si esta no se realiza desde los 500 °C. Paralelamente a las reacciones de

gasificación promovidas por el CO_2 , tiene lugar una densificación de la estructura carbonosa como consecuencia del incremento de temperatura. De los datos obtenidos para la muestra PZ-AF se infiere que las reacciones de aromatización producidas por encima de $500\text{ }^\circ\text{C}$ colapsan la mayoría de poros, siendo posteriormente inaccesibles al CO_2 . Por el contrario, el empleo de CO_2 en el intervalo entre $500\text{-}800\text{ }^\circ\text{C}$, parece impedir las reacciones de aromatización, favoreciendo de este modo el desarrollo de la porosidad una vez alcanzados los $800\text{ }^\circ\text{C}$. Por otra parte, la gasificación de las paredes de los poros también puede comenzar a temperaturas más bajas debido a la presencia de metales alcalinos en la estructura carbonosa, los cuales catalizan las reacciones de gasificación.

3.2. CARACTERIZACIÓN DE LAS ESPUMAS DE CARBONO ACTIVADAS CON KOH

En este apartado, se presentan los resultados de caracterización obtenidos para las espumas activadas con KOH. De forma análoga al estudio realizado sobre las espumas activadas con ZnCl_2 , se evaluó el efecto de diversas condiciones experimentales sobre las propiedades texturales de las espumas activadas con KOH. No obstante, y en comparación con las espumas activadas con ZnCl_2 , fue necesario realizar algunos cambios en el proceso de síntesis. En primer lugar, cabe destacar que toda la serie de espumas PK se obtuvo empleando un calentamiento progresivo desde 300 a $450\text{ }^\circ\text{C}$ durante la etapa de espumado, por lo que en la nomenclatura de las muestras se ha omitido el código (r). A diferencia de las espumas activadas con ZnCl_2 , esta variable experimental resulta ser extremadamente relevante, ya que si el proceso de espumado se realiza directamente a $450\text{ }^\circ\text{C}$, no es posible obtener el monolito de carbono. Además, también fue necesario rebajar la proporción agente activante:carbón, desde 1:1 para ZnCl_2 , hasta 1:2 para KOH.

Según los estudios realizados por Lillo-Ródenas, el mecanismo de la activación química con KOH transcurre según la reacción (R7) [27], la cual puede comenzar a una temperatura próxima a 400 °C.



Por tanto, cuando el reactor se introduce directamente a 450 °C, el K metálico formado puede intercalarse entre las láminas poliaromáticas, rompiendo las partículas de carbono e impidiendo así el paso del carbón por la etapa plástica. Por otro parte, cuando se emplea una rampa de calentamiento el proceso comienza con el reblandecimiento del carbón y, simultáneamente, el KOH funde antes de que tenga lugar su reducción a K metálico (p.f. 360 °C). De este modo, se logra mantener la termoplasticidad del carbón necesaria para la formación de la estructura macroporosa tridimensional.

La **Figura 65** muestra las isotermas de adsorción de N₂ a 196 °C, obtenidas para las espumas activadas con KOH. Se puede observar que todas ellas corresponden a isotermas del tipo I, correspondientes a materiales microporosos, con la presencia de una rodilla muy cerrada a bajas presiones relativas, indicativa de que la microporosidad está compuesta principalmente por poros de pequeño diámetro, con una distribución de tamaño de poro estrecha. De acuerdo con los parámetros texturales obtenidos a partir de las isotermas, el mayor desarrollo textural se alcanzó bajo una temperatura de activación de 800 °C y una presión inicial durante el espumado de 10 bar (**Tabla 34**). Por tanto, otra diferencia significativa respecto al proceso de activación con ZnCl₂ es la temperatura de activación. Como puede observarse en la **Figura 65**, a medida que aumenta la temperatura desde 700 hasta 800 °C, aumenta la capacidad de adsorción de N₂, alcanzándose una S_{BET} de 534 m² g⁻¹ a 800 °C, valor muy superior al correspondiente a la espuma PZ800

($252 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). Este fenómeno, observado y discutido por diversos autores, se atribuye a dos causas: por un lado, a la existencia de reacciones de gasificación entre 700 y $850 \text{ }^\circ\text{C}$, debidas a la descomposición del K_2CO_3 , y, por otro, a la mayor estabilidad de las uniones entrecruzadas inducidas por el KOH , lo cual evita el colapso de los microporos hasta una temperatura de entre 800 y $850 \text{ }^\circ\text{C}$.

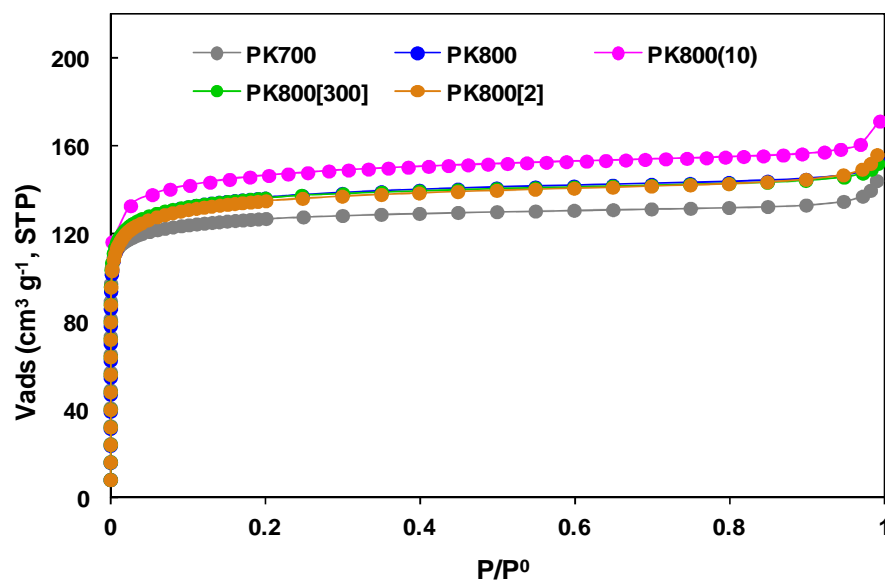


Figura 65. Isotermas de adsorción de N_2 correspondiente a la serie de espumas activadas con KOH .

Aunque, en comparación con la espuma PZ500 , la espuma PK800 presenta un área específica inferior, las espumas activadas con KOH presentan una mayor capacidad de adsorción de CO_2 . De este modo, mientras la serie de muestras PZ presentan un $V_{\mu\text{p-N}_2}$ similar a $V_{\mu\text{p-CO}_2}$, en el caso de las espumas PK se obtiene un $V_{\mu\text{p-N}_2}$ menor que $V_{\mu\text{p-CO}_2}$, lo cual se traduce en una distribución de poros más estrecha.

Tabla 34. Características texturales de las espumas activadas con KOH.

| Espuma | S_{BET} (m² g⁻¹) | V_p (cm³ g⁻¹) | V_{μp-N2} (cm³ g⁻¹) | L_{0(N2)} (nm) | V_{μp-CO2} (cm³ g⁻¹) | L_{0(CO2)} (nm) |
|-------------------|---|--|--|---|---|--|
| PK700 | 503 | 0.22 | 0.19 | 0.8 | 0.25 | 0.60 |
| PK800 | 534 | 0.24 | 0.21 | 0.9 | 0.26 | 0.57 |
| PK800(10) | 572 | 0.25 | 0.23 | 1.2 | 0.22 | 0.65 |
| PK800[300] | 539 | 0.24 | 0.21 | 0.9 | 0.27 | 0.55 |
| PK800[2] | 530 | 0.24 | 0.21 | 0.9 | 0.25 | 0.55 |

En cuanto a su estructura macroporosa, las espumas activadas con KOH presentan un volumen de poros de $\sim 1.50 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, así como un porcentaje de porosidad abierta de $\sim 75\%$, lo cual se traduce en espumas más densas respecto a las activadas con ZnCl_2 a $500 \text{ }^\circ\text{C}$, tal y como cabría esperar de acuerdo con su mayor temperatura de síntesis. Por otra parte, en la **Figura 66**, se puede comprobar como las espumas PK presentan, principalmente, poros comprendidos entre 50 y $80 \text{ }\mu\text{m}$, así como una pequeña proporción entre 10 y $0.5 \text{ }\mu\text{m}$, inexistente en las espumas PZ.

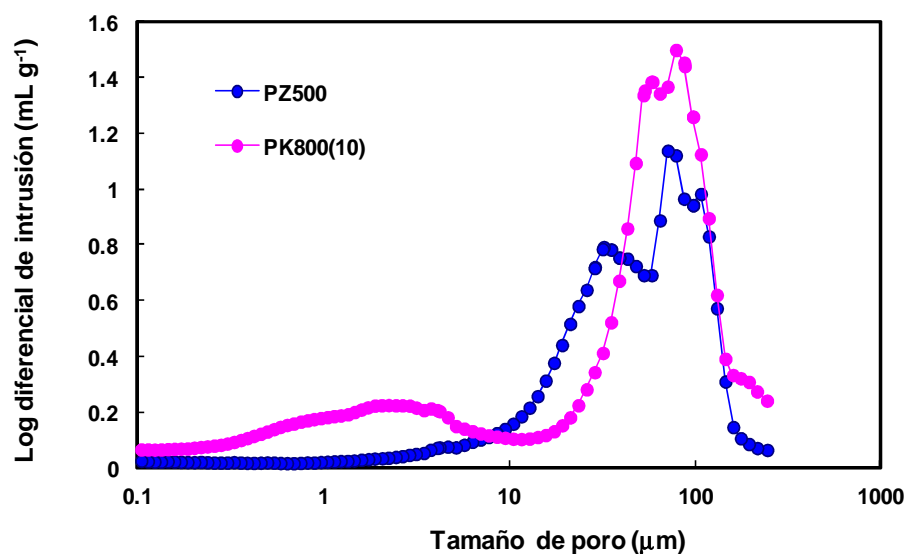


Figura 66. Distribución de tamaño de poro correspondiente a las espumas PK800(10) y PZ500.

3.3. EVALUACIÓN DE LA CAPTURA DE CO₂ POR LAS ESPUMAS ACTIVADAS

Para este estudio se seleccionaron las espumas activadas PZ500, PZsmi500, PZsmi-AF5, PZsmi-AF2, PK800, PK800(10), PK800[2] y PK800[300], así como dos carbones activos comerciales, Super50 y Supra50, con fines comparativos.

3.3.1. Capacidad de adsorción a 25 °C y presión atmosférica

Con el objeto de determinar la influencia que ejercen las características texturales y la química superficial de las espumas en la captura de CO₂, se procedió, en primer lugar, al estudio de las espumas activadas con cloruro de zinc (serie PZ): PZ500, PZsmi500, PZsmi-AF5 y PZsmi-AF2.

Como puede comprobarse en la **Figura 67**, las espumas activadas a 500 °C, PZ500, PZsmi500 y PZsmi-AF5, presentan una cierta relación entre el volumen de microporos estrechos, determinado a partir de las isotermas de CO₂ a 0 °C, y su capacidad de adsorción a 25 °C y presión atmosférica. Esta tendencia, observada previamente en distintos materiales de carbono [10, 18], confirma el papel fundamental que desempeñan los poros de tamaño inferior a 0.8 nm en la adsorción de CO₂ a 25 °C y presión atmosférica. De este modo, queda patente la necesidad de inducir un adecuado desarrollo textural en las espumas para conseguir una elevada capacidad de adsorción.

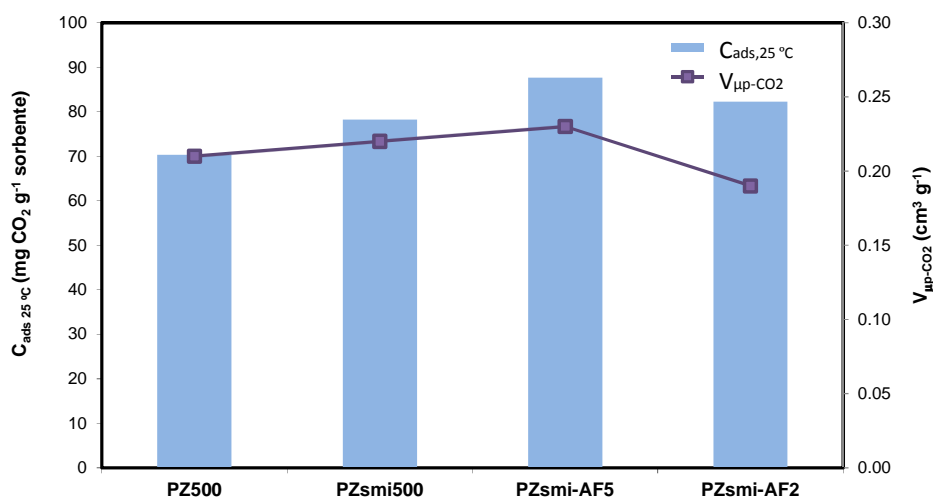


Figura 67. Relación entre la captura de CO₂ a presión atmosférica y 25 °C y el volumen de microporos estrechos, para la serie de espumas activadas con cloruro de zinc.

No obstante, al aumentar la temperatura de activación hasta 800 °C, la muestra PZsmi-AF2 no presenta el comportamiento esperado, ya que, tal y como se puede apreciar en la **Figura 67**, a pesar de poseer un volumen de microporos estrechos (0.19 cm³ g⁻¹) inferior al de las espumas activadas a 500 °C (0.21 - 0.23 cm³ g⁻¹), es capaz de adsorber un mayor volumen de CO₂ a 25 °C que las espumas PZ500 y

PZsmi500. Este resultado se refleja de forma más evidente en la **Tabla 35**, donde se presentan las capacidades de adsorción normalizadas en función del volumen de microporos estrechos.

El solapamiento de los campos de potencial entre las paredes de los poros es el responsable de la interacción entre el adsorbato y el adsorbente, de modo que el proceso de adsorción está más favorecido en los poros más estrechos a bajas presiones relativas ($p/p_0 \approx 0.015$ a $25\text{ }^\circ\text{C}$, $p_{\text{CO}_2} \approx 1\text{ atm}$). Bajo esta premisa, se pueden justificar, en parte, los resultados hallados para la espuma PZsmi-AF2, ya que, tal y como se observa en la **Tabla 35**, dicha muestra presenta un tamaño medio de microporo (0.60 nm) inferior a las espumas activadas a $500\text{ }^\circ\text{C}$ (0.68-0.71 nm).

Además de los parámetros texturales, otro factor que influye en la capacidad de adsorción de los materiales porosos es su química superficial. Los resultados obtenidos mediante XPS revelan una disminución del contenido en oxígeno superficial, desde un 16-10% a un 5%, al aumentar la temperatura del tratamiento térmico. Esto conlleva un incremento del carácter básico de la espuma PZsmi-AF2 y, por tanto, una mayor afinidad por las moléculas de CO_2 .

Tabla 35. Parámetros texturales y capacidad de adsorción de CO_2 a $25\text{ }^\circ\text{C}$ y presión atmosférica, para la serie de espumas PZ.

| Espuma | $V_{\mu\text{p-N}_2}$ ($\text{cm}^3\text{ g}^{-1}$) | $V_{\mu\text{p-CO}_2}$ ($\text{cm}^3\text{ g}^{-1}$) | $L_0(\text{CO}_2)$ (nm) | $C_{\text{ads}, 25^\circ\text{C}, 1\text{ atm}}$ mg g^{-1} (mg cm^3) |
|------------------|--|---|----------------------------|---|
| PZ500 | 0.25 | 0.21 | 0.71 | 70 (335) |
| PZsmi500 | 0.28 | 0.22 | 0.68 | 78 (355) |
| PZsmi-AF5 | 0.28 | 0.23 | 0.70 | 88 (381) |
| PZsmi-AF2 | 0.28 | 0.19 | 0.60 | 82 (433) |

Los grupos superficiales oxigenados pueden agruparse según su naturaleza ácida o básica. De este modo, los grupos ácidos carboxílicos, anhídridos, hidroxilos y lactonas están asociados al carácter ácido, y los grupos tipo pirona, cromeno y quinona al carácter básico [11]. El espectro de alta resolución correspondiente a la banda del nivel O 1s, representado en la **Figura 68**, registra un desplazamiento de la señal hacia valores de energía más bajos al aumentar la temperatura de activación, desde 500 a 800 °C. Esta observación es indicativa del aumento del carácter básico de los grupos funcionales oxigenados, ya que, tal y como refleja la deconvolución de la banda O 1s (**Figura 68**), la activación a 800 °C reduce la proporción de especies oxigenadas de carácter más ácido, anhídridos (533.3 eV) y ácido carboxílicos (534.4 eV), al mismo tiempo que favorece la formación de especies más básicas, tipo quinona (531.0 eV) [28].

A partir los resultados obtenidos para las espumas activadas con cloruro de zinc, se puede concluir que las características más adecuadas para la captura de CO₂ a 25 °C y presión atmosférica son: un elevado volumen de microporos estrechos, un tamaño medio de poro inferior a 0.7 nm y un bajo contenido de grupos funcionales oxigenados de carácter ácido.

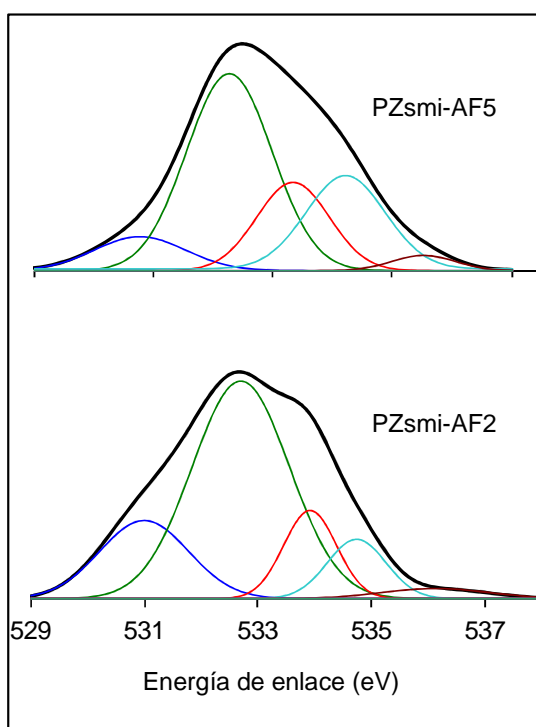


Figura 68. Espectros de XPS correspondientes a la banda O 1s de alta resolución, para las espumas PZsmi-AF5 y PZsmi-AF2.

A continuación, se procedió al análisis de diversas espumas activadas con KOH (espumas PK), ya que, tal y como se demostró en el *apartado 3.2*, a pesar de registrar una menor área BET en comparación con las espumas PZ, poseen un mayor volumen de microporos estrechos. Asimismo, estas espumas también presentan una superficie con un mayor carácter básico, como consecuencia de la mayor temperatura empleada durante la etapa de activación (800 °C).

Tabla 36. Parámetros texturales y capacidad de adsorción de CO₂ a 25 °C y 0 °C, para la serie de espumas PK, y los carbones activos comerciales.

| Espuma | V _{μp-N2} (cm ³ g ⁻¹) | V _{μp-CO2} (cm ³ g ⁻¹) | L _{0(CO2)} (nm) | C _{ads, 25°C, 1 atm} mg g ⁻¹ /mmol g ⁻¹ | C _{ads, 0°C, 1 atm} mg g ⁻¹ /mmol g ⁻¹ |
|-------------------|--|---|-----------------------------|---|--|
| PK800 | 0.21 | 0.26 | 0.57 | 107 / 2.4 | 143 / 3.2 |
| PK800(10) | 0.23 | 0.22 | 0.65 | 95 / 2.17 | 136 / 3.1 |
| PK800[300] | 0.21 | 0.27 | 0.55 | 121 / 2.75 | 150 / 3.4 |
| PK800[2] | 0.21 | 0.25 | 0.55 | 106 / 2.4 | 138 / 3.1 |
| Super50 | 0.64 | 0.24 | 0.68 | 100 / 2.27 | 174 / 3.9 |
| Supra50 | 0.71 | 0.23 | 0.70 | 103 / 2.34 | 169 / 3.8 |

Los resultados mostrados en las **Tablas 35 y 36** confirman que las espumas de la serie PK proporcionan una capacidad de adsorción a 25 °C y presión atmosférica superior a las espumas PZ. Además, también cabe destacar que los valores alcanzados, ~ 95-121 mg g⁻¹ (2.17-2.75 mmol g⁻¹), superan, en la mayoría de los casos, a los hallados para los carbones activos comerciales, Super50 y Supra50, con elevadas áreas superficiales (> 1000 m² g⁻¹). En la **Figura 69a**, se puede comprobar como las muestras estudiadas no presentan una correlación entre la capacidad de adsorción y el volumen de microporos obtenidos a partir de la isoterma de N₂, confirmando los cálculos teóricos que sugieren que no todos los poros son efectivos en la adsorción de CO₂ a 25 °C [9]. Por otro lado, sí se identifica una correlación con el volumen de microporos estrechos (< 0.7-0.8 nm) para el conjunto de las espumas PK y los carbones activos comerciales (**Figura 69b**). De modo que, al igual que sucedía en el caso de las espumas activadas con ZnCl₂ a 500 °C, cuanto mayor es el volumen de microporos estrechos mayor es la capacidad de adsorción. No obstante, cabe mencionar que cuando en esta relación

lineal se incluyen los datos obtenidos para las espumas PZ, estas presentan una capacidad inferior a la esperada, a excepción de la espuma PZsmi-AF2 (Figura 69b). Esta observación, refleja, de nuevo, la importancia que tiene la química superficial del adsorbente, ya que la presencia de una elevada fracción de grupos funcionales oxigenados dificulta la interacción entre el adsorbato y el adsorbente, reduciendo la eficacia en la captura de CO₂.

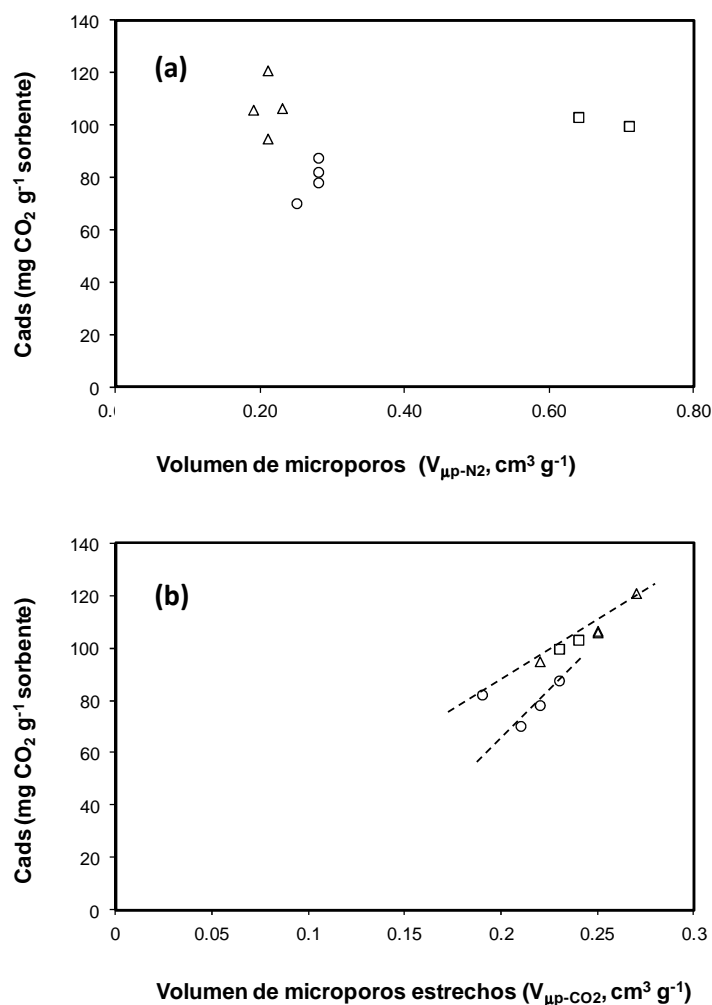


Figura 69. Capacidad de adsorción a 25 °C y presión atmosférica frente al volumen de microporos (a), y microporos estrechos (b), para las espumas PK (Δ) y PZ (\circ), y para carbones activos comerciales (\square).

3.3.2. Comparación con otros materiales de carbono

A título comparativo, en la **Tabla 37** se muestra la capacidad de adsorción a 25 °C y 1 atm de las espumas de carbono preparadas en este trabajo, frente a la de otros materiales de carbono descritos en la bibliografía recientemente. En ella se puede observar como las espumas activadas con KOH poseen valores de capacidad (2.2-2.8 mmol g⁻¹) superiores a los obtenidos para carbones activos derivados de resinas (1.8-2.5 mmol g⁻¹), carbones mesoporosos (1.7-2.4 mmol g⁻¹) e, incluso, algunos carbones sometidos a tratamientos de amoniación (1.7-2.2 mmol g⁻¹). No obstante, y aunque existen otros carbones ricos en nitrógeno que exhiben una capacidad superior, la química superficial de las espumas, rica en grupos oxigenados, especialmente en el caso de las espumas activadas con ZnCl₂, podría facilitar la incorporación de funcionalidades nitrogenadas y, en consecuencia elevar su capacidad de adsorción, siempre y cuando, el tratamiento no degrade sus propiedades texturales.

Tabla 37. Adsorción de CO₂ a 25 °C y 1 atm, para diferentes carbones porosos.

| Muestra | C_{ads}, 25°C (mg g⁻¹) | C_{ads}, 25°C (mmol g⁻¹) |
|--|--|--|
| Espumas activadas de la serie PZ | 70-82 | 1.6-1.9 |
| Espumas activadas de la serie PK | 95-121 | 2.2-2.8 |
| Carbones activos derivados de resinas [12] | 80-110 | 1.8-2.5 |
| Carbones mesoporosos [29, 30] | 76-107 | 1.7-2.4 |
| Carbones activos dopados con N [29] | 76-96 | 1.7-2.2 |
| Monolitos a partir de mezclas eutécticas [31] | 97 | 2.2 |
| Monolitos porosos ricos en N [29] | 136 | 3.1 |

Por otra parte, y aunque recientemente han sido publicados materiales con elevadas capacidades de adsorción ($> 3 \text{ mmol g}^{-1}$) [30, 32, 33], su implantación a nivel industrial en sistemas de captura está condicionada por su coste económico. Estos sorbentes se obtienen generalmente a partir de precursores tales como breas, polímeros o carbones nanomoldeados, lo cual requiere etapas previas de acondicionamiento del precursor y/o procedimientos complejos de síntesis, aumentando el coste asociado al sorbente. Además, en la mayoría de los casos, la etapa de activación del precursor carbonoso requiere elevadas concentraciones de agente activante (agente activante/precursor de $C \approx 2-4$), lo cual, si bien les permite lograr un elevado desarrollo textural, conlleva un bajo rendimiento en carbono. Por último, cuando se emplean precursores de bajo coste, como, por ejemplo, biomasa, el rendimiento en carbono disminuye drásticamente, de modo que los valores suelen ser inferiores al 15% [34].

El coste asociado a la síntesis de espumas de carbono activadas con KOH es relativamente bajo, puesto que se emplea directamente como precursor un carbón mineral, sin necesidad de realizar pretratamientos; la relación activante/carbón es baja (0.5) y el rendimiento del procesos es superior a un 75%. Dado que, para una aplicación industrial, es necesario alcanzar un compromiso entre la capacidad de adsorción del sorbente y su coste, las espumas de carbono activadas se presentan como una alternativa viable, dentro del campo de los materiales porosos, para la captura de CO_2 .

Teniendo en cuenta que el valor máximo de adsorción se logró para la espuma PK800[300], los resultados expuestos a continuación, referentes a parámetros críticos en los procesos de captura de CO_2 , se limitan a los obtenidos para dicha muestra.

3.3.3. Relación entre la temperatura de adsorción y la distribución del tamaño de microporo

Tal y como se ha demostrado en el *apartado 3.3.1*, las espumas PK muestran una capacidad de adsorción a 25 °C y presión atmosférica superior a los carbones activos (Super50 y Supra50). Sin embargo, en la **Tabla 36**, se observa cómo, al disminuir la temperatura de adsorción a 0 °C, los carbones activos poseen una mayor capacidad a presión atmosférica. La disminución en la temperatura de trabajo conlleva un aumento de la presión relativa del CO₂ a presión atmosférica ($p/p_0 \approx 0.033$ a 0 °C, frente a $p/p_0 \approx 0.015$ a 25 °C), facilitando, de este modo, la interacción de las moléculas de CO₂ con los poros más anchos (> 0.8 nm). En este punto, cabe destacar que la estimación del volumen de microporos estrechos determinado a partir de la isoterma de CO₂ a 0 °C, se realizó mediante la aplicación de la ecuación de Dubinin-Raduskevich, la cual limita el cálculo a los poros inferiores a 0.8 nm (región lineal de la ecuación). No obstante, la distribución de tamaño de microporo, obtenida a partir del método NLDFT y representada en la **Figura 70**, permite comprobar la existencia de microporos con un tamaño de ~ 0.9 nm, en el caso de los carbones activos, que contribuyen, por lo tanto, a lograr una mayor capacidad de adsorción a 0 °C respecto a las espumas PK.

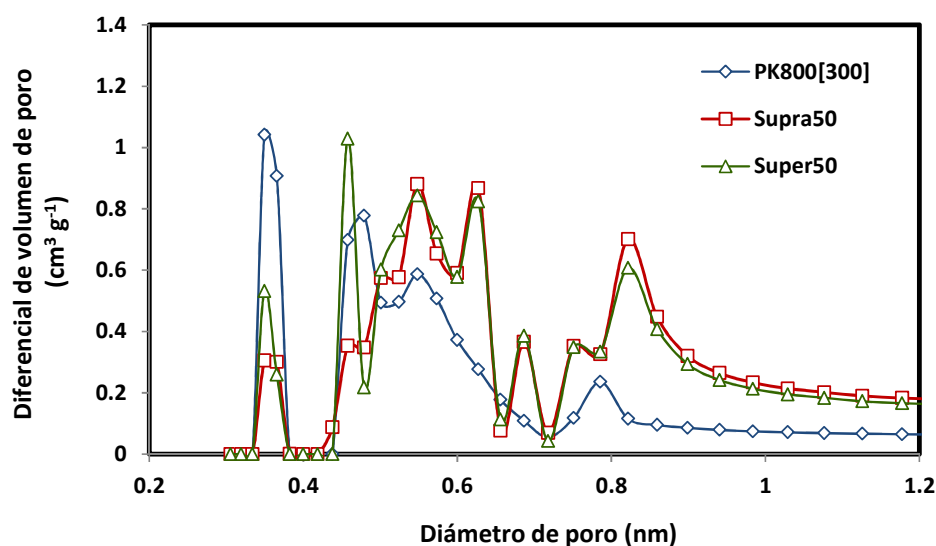


Figura 70. Distribución de tamaño de microporo obtenida mediante la aplicación del método NLDFT a las isotermas de CO₂ a 0 °C, para las muestras PK800[300], Supra50 y Super50.

Por otro lado, en la **Figura 71**, se muestran, a modo de ejemplo, las isotermas de CO₂ obtenidas a 0 y 25 °C, para la espuma PK800[300], frente a las de los carbones activos comerciales. En ellas, se puede observar como a 25 °C la espuma posee una capacidad de adsorción superior a la de los carbones activos en todo el rango de presiones subatmosféricas. Sin embargo, cuando se analiza la isoterma a 0 °C, el comportamiento varía en función de la presión. Así, a presiones inferiores a 0.5 atm, la espuma presenta la máxima capacidad; en el intervalo comprendido entre 0.5 y 0.6 atm, posee un valor comparable a los carbones activos, y, por encima de 0.6 atm, su capacidad es inferior.

La distribución de tamaño de microporo, indicada en la **Figura 70**, revela que la espuma PK800[300] posee una mayor fracción de microporos inferiores a 0.5 nm en comparación a los carbones activos. Según los estudios realizados por Presser y col., la cantidad de CO₂ adsorbida a 0 °C y presiones sub-atmosféricas está relacionada con el volumen de microporos de tamaño inferior a 0.5 nm [10]. Esta

suposición pueden extrapolarse a los resultados aquí hallados, ya que, tal y como se refleja en la **Figura 70**, la espuma PK800[300] posee una fracción de microporos de tamaño inferior a 0.5 nm más abundante que la mostrada por los carbones activos. Adicionalmente, en la **Tabla 36**, se puede comprobar como el tamaño medio de microporo estrecho para las espumas PK oscila en torno a 0.55-0.65 nm, mientras que, para los carbones activos, este se localiza alrededor de los 0.70 nm.

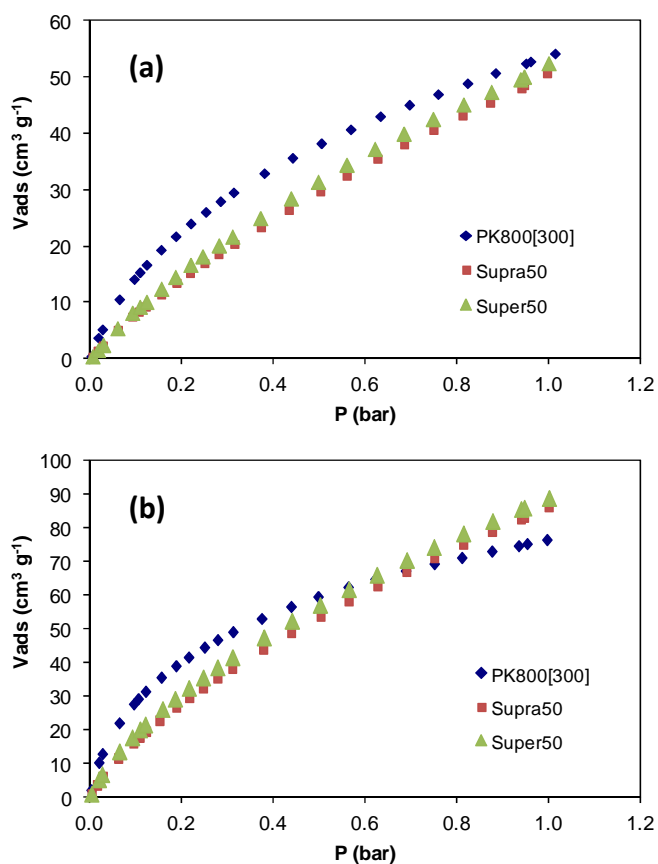


Figura 71. Isothermas de adsorción de CO₂ para las muestras PK800[300], Supra50 y Super50 a: (a) 25 °C y, (b) 0 °C.

Podemos concluir, por tanto, que, en el caso de las espumas, la adsorción a presiones subatmosféricas inferiores 0.5 atm está relacionada con el volumen de poros menores de 0.5 nm, mientras que los microporos menores de 0.8 nm desarrollan un papel fundamental en los procesos de adsorción a presión atmosférica y temperatura ambiente.

3.3.4. Calor isostérico de adsorción

Cuando se comparan las isotermas de adsorción de CO₂, obtenidas a 0, 25 y 50 °C para una misma muestra (**Figura 72**), se observa como la capacidad disminuye progresivamente al aumentar la temperatura del experimento, lo cual es indicativo de que la interacción adsorbato-adsorbente es un proceso exotérmico. Para determinar la fortaleza de las interacciones entre las moléculas de CO₂ y las espumas, se estimó el calor isostérico de adsorción, aplicando la ecuación de Clausius-Clapeyron a las tres isotermas de adsorción medidas a diferente temperatura.

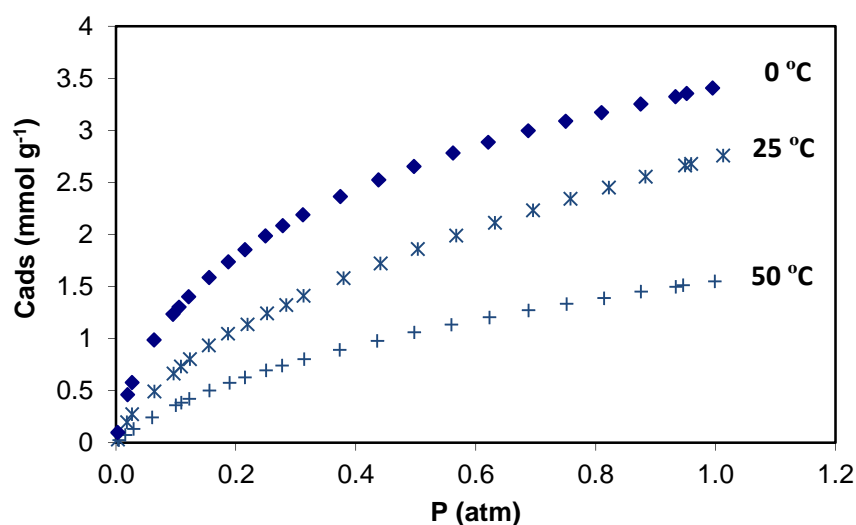


Figura 72. Isotermas de adsorción de CO₂ para la muestra PK800[300] a 0, 25 y 50 °C.

Los valores estimados para una cobertura inferior a $20 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ se sitúan en el intervalo de $27 \pm 2 \text{ kJ mol}^{-1}$, siendo muy similares a los obtenidos para otros carbones activos ($22\text{-}30 \text{ kJ mol}^{-1}$) e inferiores a los descritos para carbones funcionalizados con nitrógeno ($40\text{-}90 \text{ kJ mol}^{-1}$). Estos resultados sugieren que el proceso de adsorción es puramente físico y, por tanto, la interacción adsorbato-adsorbente es débil. En consecuencia, la energía necesaria para regenerar las espumas es baja. Sin embargo, la capacidad del sorbente para discriminar frente a otras especies presentes en los gases de combustión podría ser baja.

3.3.5. Selectividad

En los sistemas de captura postcombustión, la corriente gaseosa contiene una elevada concentración de N_2 ($> 70\%$), por lo que, para una aplicación práctica, se requieren adsorbentes con una elevada selectividad CO_2/N_2 .

En la **Figura 73** se puede observar como la muestra PK800[300] posee una mínima capacidad de adsorción de N_2 (baja afinidad por las moléculas de este gas) a $25 \text{ }^\circ\text{C}$, comparada con la obtenida para el CO_2 bajo las mismas condiciones. Concretamente, y analizando conjuntamente los datos de adsorción para ambos adsorbatos, los coeficientes de selectividad CO_2/N_2 hallados para la serie de espumas PK oscilan entre 8 y 10. Cabe destacar que estos valores de selectividad son comparables a los reflejados por otros carbones porosos empleados en la captura de CO_2 [30, 31], de modo que las espumas PK pueden considerarse como adsorbentes potencialmente aplicables en la separación de mezclas CO_2/N_2 procedentes de gases de combustión.

Teniendo en cuenta que el proceso de adsorción es exclusivamente físico, la capacidad de las espumas para discriminar entre ambas moléculas se debe, exclusivamente, a sus propiedades texturales. Dado que el diámetro cinético de ambas moléculas es muy similar, 0.33 nm para el CO_2 y 0.36 nm para el N_2 , la baja capacidad de adsorción de N_2 observada para las espumas sugiere que la

morfología de los poros es de tipo cuello de botella, con poros con un tamaño medio de cuerpo de $\sim 0.55\text{-}0.6$ nm (estimados a partir de la ecuación de Stoeckli-Ballerini) y entradas más estrechas, las cuales impiden el acceso de las moléculas de N_2 al interior de los poros.

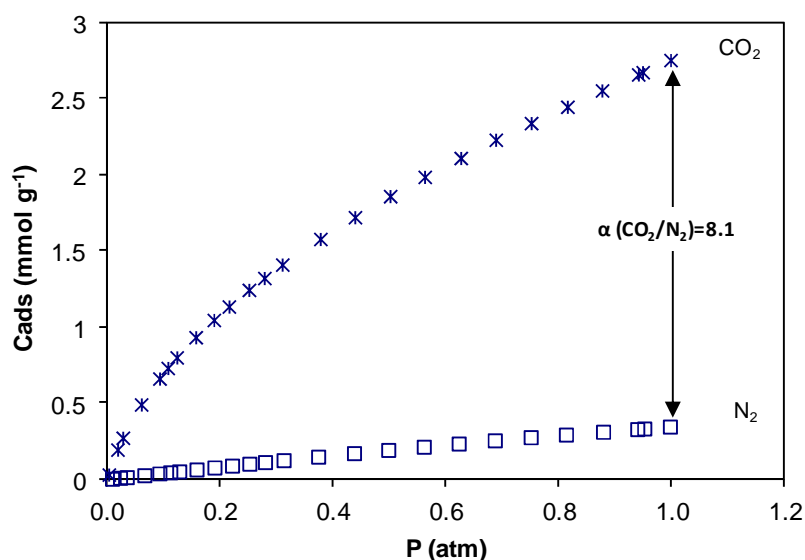


Figura 73. Isothermas de adsorción de CO_2 y N_2 a 25 °C, correspondientes a la espuma PK800[300].

3.3.6. Cinética de adsorción. Reutilización del sorbente

Tal y como se mencionó en la introducción de este Capítulo, otro de los requisitos que deben satisfacer los sorbentes para su aplicabilidad en sistemas de captura de CO_2 es una rápida cinética.

Para estudiar la cinética de adsorción-desorción y la regeneración de las espumas, se llevaron a cabo experimentos termogravimétricos a 25 °C.

En la **Figura 74**, se muestra la evolución de la masa del sorbente durante 6 experimentos consecutivos de adsorción-desorción. El perfil correspondiente a la etapa de adsorción presenta una pronunciada pendiente al comienzo del

experimento, lo cual es indicativo de una elevada velocidad de adsorción. Concretamente, para la espuma PK800[300], la saturación se alcanza en un tiempo de aproximadamente 10 minutos. En cuanto al proceso de desorción, este comienza rápidamente al cambiar el flujo de CO₂ por He, de modo que, en menos de 5 minutos, el sorbente presenta una recuperación superior al 80%.

Por otro lado, y tal y como puede comprobarse en la **Figura 74**, la capacidad de adsorción se mantiene prácticamente constante a lo largo del ciclado. Esto indica que el adsorbente no pierde su actividad, ni se deterioran sus propiedades, tras ser sometido a experimentos cíclicos de adsorción-desorción de forma continuada.

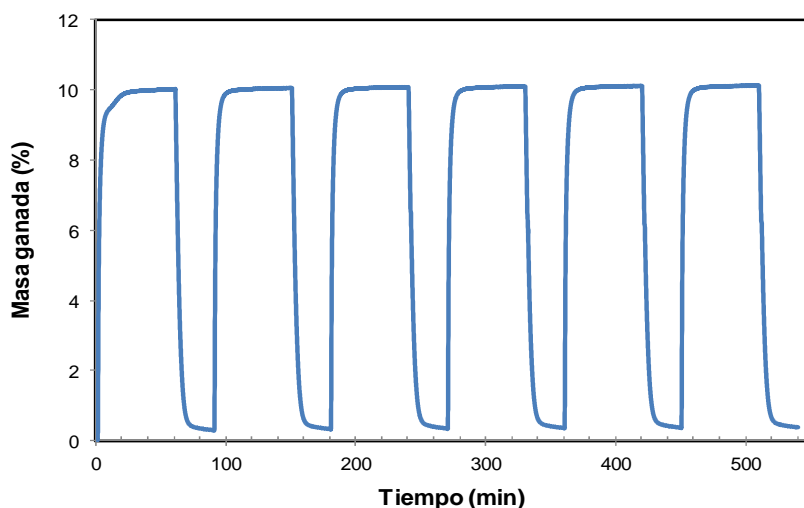


Figura 74. Curvas de adsorción-desorción obtenidas para la espuma PK800[300], durante 6 ciclos de regeneración.

3.4. RESUMEN

Las espumas de carbono derivadas de carbones son materiales esencialmente macroporosos, con bajas áreas superficiales BET. Sin embargo, en este trabajo, se ha desarrollado una metodología basada en la impregnación de los carbones precursores con agentes activantes químicos, KOH y ZnCl₂, que ha

permitido obtener espumas con una porosidad bimodal, formada por macroporos, con tamaños comprendidos entre 100 y 10 μm , y una distribución de microporos estrecha.

El cloruro de zinc favorece la fluidez del medio durante el espumado, sin embargo el KOH la disminuye, motivo por el cual es necesario controlar de una forma más exhaustiva las condiciones experimentales durante el espumado cuando se emplea KOH. Además, una vez evaluado el efecto de diversas condiciones experimentales sobre el desarrollo textural de las espumas, se observa que la temperatura óptima de activación depende del activante químico. Así, mientras la activación química con ZnCl_2 requiere una temperatura de 500 $^\circ\text{C}$, en la activación con KOH el máximo desarrollo se alcanza a 800 $^\circ\text{C}$.

Las espumas activadas a 500 $^\circ\text{C}$ con ZnCl_2 poseen un área superficial comprendida entre 600 y 760 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$, con una distribución de poros homogénea entre 0.6 y 1.1 nm. El aumento de la temperatura desde 500 hasta 800 $^\circ\text{C}$ reduce significativamente el volumen de microporos, siendo necesario, en este caso, emplear una atmósfera oxidante (CO_2) para impedir el colapso de los poros (activación física y química combinada).

Las espumas activadas con KOH a 800 $^\circ\text{C}$ presentan un mayor volumen de macroporos totales y de porosidad abierta, en comparación con las espumas activadas con ZnCl_2 . Por otra parte, aunque su área específica es ligeramente inferior (500-570 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$), presentan un mayor volumen de microporos estrechos (<0.7 nm).

Las propiedades texturales de las espumas activadas con KOH les confieren unas características prometedoras para la separación de CO_2 en gases de combustión, como son una elevada capacidad de adsorción de CO_2 a 25 $^\circ\text{C}$ y presión atmosférica, un bajo coste de preparación, una rápida cinética de adsorción-desorción y una elevada selectividad por el CO_2 frente al N_2 .

4. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Samanta A, Zhao A, Shimizu GKH, Sarkar P, Gupta R. *Post-Combustion CO₂ Capture Using Solid Sorbents: A Review*. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, 2011, 51(4):1438-63.
- [2] Metz B, Intergovernmental Panel on Climate Change Working Group III. *Climate change 2007: mitigation of climate change*. Cambridge University Press, 2007.
- [3] Yang H, Xu Z, Fan M, Gupta R, Slimane RB, Bland AE, Wright I. *Progress in carbon dioxide separation and capture: A review*. **Journal of Environmental Sciences**, 2008, 20(1):14-27.
- [4] Agency IE, Organización de Cooperación y Desarrollo Económico. *Energy technology perspective 2010: scenarios & strategies to 2050*. París, OECD/IEA, 2010.
- [5] Pires JCM, Martins FG, Alvim-Ferraz MCM, Simões M. *Recent developments on carbon capture and storage: An overview*. **Chemical Engineering Research and Design**, 2011, 89(9):1446-60.
- [6] Olajire AA. *CO₂ capture and separation technologies for end-of-pipe applications – A review*. **Energy**, 2010, 35(6):2610-28.
- [7] Plaza MG, González AS, Pevida C, Pis JJ, Rubiera F. *Valorisation of spent coffee grounds as CO₂ adsorbents for postcombustion capture applications*. **Applied Energy**, 2012, 99:272-9.
- [8] Wang Q, Luo J, Zhong Z, Borgna A. *CO₂ capture by solid adsorbents and their applications: current status and new trends*. **Energy & Environmental Science**, 2011, 4(1):42-55.
- [9] Sevilla M, Parra JB, Fuertes AB. *Assessment of the Role of Micropore Size and N-Doping in CO₂ Capture by Porous Carbons*. **ACS Applied Materials & Interfaces**, 2013, 5(13):6360-8.
- [10] Presser V, McDonough J, Yeon SH, Gogotsi Y. *Effect of pore size on carbon dioxide sorption by carbide derived carbon*. **Energy & Environmental Science**, 2011, 4(8):3059-66.

- [11] Shafeeyan MS, Daud WMAW, Houshmand A, Shamiri A. *A review on surface modification of activated carbon for carbon dioxide adsorption*. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, 2010, 89(2):143-51.
- [12] Plaza MG, Thurecht KJ, Pevida C, Rubiera F, Pis JJ, Snape CE, Drage TC. *Influence of oxidation upon the CO₂ capture performance of a phenolic-resin-derived carbon*. **Fuel Processing Technology**, 2013, 110(0):53-60.
- [13] Caturla F, Molina-Sabio M, Rodríguez-Reinoso F. *Preparation of activated carbon by chemical activation with ZnCl₂*. **Carbon**, 1991, 29(7):999-1007.
- [14] Marsh H, Rodríguez Reinoso F. *Activated carbon*. Oxford, Elsevier 2006:322-365.
- [15] Berkowitz N. *The chemistry of coal*. Amsterdam, Elsevier 1985:34-35.
- [16] Calvo M, García R, Arenillas A, Suárez I, Moinelo SR. *Carbon foams from coals. A preliminary study*. **Fuel**, 2005, 84(17):2184-9.
- [17] Cazorla-Amorós D, Alcañiz-Monge J, de la Casa-Lillo MA, Linares-Solano A. *CO₂ As an Adsorptive To Characterize Carbon Molecular Sieves and Activated Carbons*. **Langmuir**, 1998, 14(16):4589-96.
- [18] Sevilla M, Falco C, Titirici M-M, Fuertes AB. *High-performance CO₂ sorbents from algae*. **RSC Advances**, 2012, 2(33):12792-7.
- [19] Ahmadvour A, Do DD. *The preparation of active carbons from coal by chemical and physical activation*. **Carbon**, 1996, 34(4):471-9.
- [20] Calvo M, García R, Moinelo SR. *Carbon foams from different coals*. **Energy & Fuels**, 2008, 22(5):3376-83.
- [21] Fairén-Jiménez D, Carrasco-Marín F, Moreno-Castilla C. *Porosity and surface area of monolithic carbon aerogels prepared using alkaline carbonates and organic acids as polymerization catalysts*. **Carbon**, 2006, 44(11):2301-7.
- [22] Teng HS, Yeh TS. *Preparation of activated carbons from bituminous coals with zinc chloride activation*. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, 1998, 37(1):58-65.

- [23] Lozano-Castelló D, Lillo-Ródenas MA, Cazorla-Amorós D, Linares-Solano A. *Preparation of activated carbons from Spanish anthracite: I. Activation by KOH*. **Carbon**, 2001, 39(5):741-9.
- [24] Parra JB, de Sousa JC, Pis JJ, Pajares JA, Bansal RC. *Effect of gasification on the porous characteristics of activated carbons from a semianthracite*. **Carbon**, 1995, 33(6):801-7.
- [25] Hu Z, Guo H, Srinivasan MP, Yaming N. *A simple method for developing mesoporosity in activated carbon*. **Separation and Purification Technology**, 2003, 31(1):47-52.
- [26] Hu Z, Srinivasan MP, Ni Y. *Novel activation process for preparing highly microporous and mesoporous activated carbons*. **Carbon**, 2001, 39(6):877-86.
- [27] Lillo-Ródenas MA, Cazorla-Amorós D, Linares-Solano A. *Understanding chemical reactions between carbons and NaOH and KOH: An insight into the chemical activation mechanism*. **Carbon**, 2003, 41(2):267-75.
- [28] Stein A, Wang Z, Fierke MA. *Functionalization of Porous Carbon Materials with Designed Pore Architecture*. **Advanced Materials**, 2009, 21(3):265-93.
- [29] Sevilla M, Fuertes AB. *Sustainable porous carbons with a superior performance for CO₂ capture*. **Energy & Environmental Science**, 2011, 4(5):1765-71.
- [30] Sevilla M, Fuertes AB. *CO₂ adsorption by activated templated carbons*. **Journal of Colloid and Interface Science**, 2012, 366(1):147-54.
- [31] Patino J, Gutierrez MC, Carriazo D, Ania CO, Parra JB, Ferrer ML, del Monte F. *Deep eutectic assisted synthesis of carbon adsorbents highly suitable for low-pressure separation of CO₂-CH₄ gas mixtures*. **Energy & Environmental Science**, 2012, 5(9):8699-707.
- [32] Wahby A, Ramos-Fernández JM, Martínez-Escandell M, Sepúlveda-Escribano A, Silvestre-Albero J, Rodríguez-Reinoso F. *High-Surface-Area Carbon Molecular Sieves for Selective CO₂ Adsorption*. **ChemSusChem**, 2010, 3(8):974-81.

-
- [33] Shen W, Zhang S, He Y, Li J, Fan W. *Hierarchical porous polyacrylonitrile-based activated carbon fibers for CO₂ capture*. **Journal of Materials Chemistry**, 2011, 21(36):14036-40.
- [34] Plaza MG, Pevida C, Arias B, Feroso J, Casal MD, Martín CF, Rubiera F, Pis JJ. *Development of low-cost biomass-based adsorbents for postcombustion CO₂ capture*. **Fuel**, 2009, 88(12):2442-7.

CONCLUSIONES

CONCLUSIONES

En este trabajo se han empleado diversas estrategias para la obtención de espumas de carbono con propiedades avanzadas a partir de carbones bituminosos. Las espumas sintetizadas en el **Capítulo 1** han mostrado un elevado grado de orden estructural, característica que les proporciona una alta tolerancia térmica y un buen comportamiento electroquímico. En el **Capítulo 2**, se ha desarrollado una vía de síntesis para la obtención de espumas con una porosidad bimodal macro/microporosa y se ha investigado su potencial empleo como adsorbente de CO₂.

De acuerdo a todo lo expuesto, las principales conclusiones extraídas del trabajo presentado son:

- Se ha establecido una relación entre los parámetros cristalinos de las espumas gráficas y las condiciones de síntesis. Las propiedades físico-químicas del carbón precursor desempeñan un papel fundamental. Así, cuanto menor es su fluidez y contenido en volátiles, mayor grado de aromatización se alcanza. Asimismo, para los carbones bajos y medios en volátiles, un mayor contenido en cenizas beneficia el desarrollo de la estructura tipo grafito. La aplicación de presión en la etapa de espumado también favorece la grafitización. No obstante, si esta es muy elevada, puede disminuir el tamaño de cristal en la dirección del eje normal al plano (L_c).
- Se ha desarrollado un procedimiento para la obtención de espumas con un elevado grado de orden estructural, empleando B como agente catalizador de la grafitización. Las espumas dopadas con B presentan unos parámetros cristalinos similares e incluso, en algunos casos, superiores a los mostrados

por espumas comerciales obtenidas a partir de precursores de mayor coste y a temperaturas más elevadas.

- Se han descrito dos rutas para la incorporación de P en la estructura carbonosa de las espumas. Estos materiales dopados con P presentan una elevada resistencia a la oxidación térmica como consecuencia del envenenamiento de los centros activos. El éxito de los métodos de dopado con P está determinado por la concentración de P incorporado y el tipo de interacción C/P.
- Los estudios de oxidación térmica llevados a cabo sobre las espumas dopadas con B han demostrado que, a bajas concentraciones ($\leq 1.5\%$), el B ejerce un efecto catalítico sobre la oxidación, mientras que, a elevadas concentraciones, proporciona una mayor resistencia. El efecto inhibitor se encuentra relacionado con una estructura de mayor carácter grafitico y la formación de una capa protectora de óxido.
- Se ha demostrado que el efecto del B sobre el comportamiento electroquímico es un complejo balance entre el grado de ordenamiento estructural y el contenido de B sustitucional. Si bien un mayor grado de grafitización posibilita una mayor intercalación de Li^+ , el B sustitucional produce una distorsión en la planaridad de la red grafitica, lo cual puede provocar la exfoliación del material tras varios ciclos de carga/descarga.
- Se ha desarrollado una metodología basada en el empleo de agentes activantes químicos (ZnCl_2 y KOH), que ha permitido obtener espumas con una porosidad bimodal macro y microporosa. Las espumas activadas con ZnCl_2 a $500\text{ }^\circ\text{C}$ poseen un área superficial comprendida entre 600 y $760\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ y una distribución de microporos homogénea entre 0.6 y 1.1 nm . Por otra parte, la activación con KOH a $800\text{ }^\circ\text{C}$ induce un área

específica BET ligeramente inferior ($500\text{-}570\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$), aunque proporciona un mayor volumen de microporos estrechos ($< 0.7\text{ nm}$).

- Las propiedades texturales de las espumas activadas con KOH les confieren unas características adecuadas para la captura de CO_2 , mostrando una capacidad de adsorción a 25 °C y presión atmosférica similar a otros materiales porosos. Además, su bajo coste de preparación y regeneración, su elevada selectividad, su rápida cinética y su fácil manejo las convierten en una alternativa prometedora en la captura de CO_2 .

**PUBLICACIONES Y
CONGRESOS**

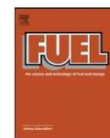
PUBLICACIONES Y CONGRESOS

El trabajo desarrollado en esta tesis doctoral ha dado lugar a las siguientes **publicaciones** en revistas internacionales:

- E. Rodríguez, I. Cameán, R. García, A.B. García. *Graphitized boron-doped carbon foams: Performance as anodes in lithium-ion batteries*. *Electrochimica Acta*, 2011, 56(14):5090-4.
- Rodríguez E, García R. *Characterisation of boron-doped coal-derived carbon foams and their oxidation behaviour*. *Fuel*, 2012, 93(1):288-97.
- Rodríguez E, García R. *Microporosity Development in Coal-Based Carbon Foams*. *Energy & Fuels*, 2012, 26(6):3703-10.

Asimismo, han sido aceptadas las siguientes comunicaciones a **congresos**:

- E. Rodríguez, I. Cameán, R. García, A.B. García. *Espumas de carbono dopadas con Boro: grafitización y aplicación como ánodos en baterías ión-litio*. X Reunión del Grupo Español del Carbón, Gerona, 2010.
- E. Rodríguez, I. Cameán, R. García, A.B. García. *Boron doped carbon foams: Graphitization and performance as anodes un Li-ion batteries*. International Conference on Carbon for Energy Storage and Environment Protection (CESEP'11), Vichy, 2011.
- E. Rodríguez, J. Rodríguez-Pérez, R. García. *Desarrollo de microporosidad en espumas de carbono mediante activación química con cloruro de zinc*. XI Reunión del Grupo Español del Carbón, Badajoz, 2011.
- J. Rodríguez-Pérez, E. Rodríguez, M.A. López-Antón, M. Díaz-Somoano, R. García, M.R. Martínez-Tarazona. *Coal foams impregnated with gold for mercury retention during coal combustion*. 5th International Conference on Clean Coal Technologies (CCT), Zaragoza, 2011.



Characterisation of boron-doped coal-derived carbon foams and their oxidation behaviour

Elena Rodríguez, Roberto García*

Instituto Nacional del Carbón (CSIC), Francisco Pintado Fe 26, 33011 Oviedo, Spain

ARTICLE INFO

Article history:
Received 3 September 2010
Received in revised form 10 August 2011
Accepted 15 August 2011
Available online 27 August 2011

Keywords:
Coal foams
Boron doping
Oxidation

ABSTRACT

Carbon foams with improved resistance to oxidation were obtained from a bituminous coal and different boron precursors (boron oxide, boron carbide and pyridine–borane complex), by controlled carbonisation under the pressure derived from the release of the volatile matter, which also acts as the foaming agent. The foams were subsequently carbonised at 1100 °C and the presence of boron gives rise to an increasing disorder in the carbon structure. After heat treatment at 2400 °C, it is confirmed that boron occupies substitutional positions in the graphitic layers, and at high boron loadings (>2.5%), boron clusters, boron carbide and BC_2O structures are also observed. The presence of boron has two opposite effects on the oxidation behaviour of the foams. At low B loadings, the foams obtained with boron carbide display lower oxidation temperatures. In the other foams, increases in the temperature of oxidation and the amount of residue remaining after the oxidation tests are observed.

© 2011 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Carbon foams are light weight materials, with a high mechanical strength, a low thermal expansion coefficient, and a high thermal and electrical conductivity that make them suitable for numerous thermal, mechanical and electrochemical applications [1–4]. In the manufacture of carbon foams, coals are an economical alternative [5] to other typical precursors such as polymers [6–9] or mesophase pitches [5,10,11]. The manufacture of coal-based carbon foams does not require any previous preparation of the precursor, foaming agents or stabilization steps, making for a simpler foaming process. The properties of the final carbon foams can be controlled by adjusting the foaming operating conditions (temperature and pressure), and the plastic behaviour of the precursor [12].

At the elevated temperatures typical of thermal isolation or heat exchange applications (500–1200 °C), normally associated with oxidising conditions, carbons readily chemisorb oxygen and subsequently desorb carbon oxides. This oxidation process results in the degradation of the original structure and properties of the material. Thus, carbon corrosion is a major problem that can impede the use of foams and other carbon materials at high temperatures.

Protection against the oxidation of carbon materials has been extensively studied using a wide variety of methods [13]. Various studies have revealed that the use of surface coatings prevents

interaction between carbon and oxygen. For example, certain carbides and borides have shown promising results in protecting carbon materials (fibres, carbon–carbon composites, graphite and graphite foams) [14–16]. However, the thermal expansion of most coatings differs from that of carbon and, as a consequence, cracks in the coating can develop, as a result of which the carbon is exposed to high temperature oxygen atmospheres.

A promising method to overcome this drawback is based on the incorporation of certain heteroatoms into the carbon material. Boron, phosphorus, or halogens have been reported to provide intrinsic oxidation protection. Specifically, boron has the unique property of replacing carbon in the graphene layer, altering the electronic structure; this reduces the number of active sites and their reactivity [17]. Many studies have shown that boron-doping at high temperature can introduce boron atoms into substitutional positions in the carbon lattice [18,19], thereby improving the oxidation resistance of graphite [18,20,21], carbon fibres [22–24], C/C composites [25–28], and other carbon materials [29–35]. Moreover, boron-doped carbons can also be prepared at low temperature by co-pyrolysing pitch with a suitable boron compound, e.g. pyridine–borane complex [36].

Inhibition of carbon oxidation by substitutional boron may be a consequence of [22,24,29]: (1) blockage of specific surface active sites by boron oxide formed as the carbon conversion proceeds, (2) boron catalysing graphitisation of the carbon, resulting in a more ordered and oxidation-resistant graphitic carbon, and (3) substitutional boron lowering the electron density on the reactive carbon atoms and, hence, having a suppression effect on O_2 chemisorption. However, in certain cases a catalytic effect has been

* Corresponding author. Fax: +34 985 297662.
E-mail address: robo@incar.csic.es (R. García).

observed on the desorption of CO and CO₂ due to the presence of substitutional boron, which lowers the Fermi level and redistributes the delocalized π -electrons in a way that strengthens the C–O bonds but weakens the adjacent C–C bonds.

This work is an attempt of manufacturing coal-derived carbon foams with enhanced oxidation resistance, for high temperature applications, by doping with boron. The behaviour of boron-doped carbon foams towards oxidation has been studied by thermogravimetric analysis (TGA). Different boron compounds and loadings were used to study their effect on the properties of the resultant foam.

2. Materials and methods

A low volatile bituminous coal (Litwak, from USA) was used as the precursor of the carbon foam. The characterisation data of the coal are summarised in Table 1. As boron source, three different boron compounds were used: boron oxide (B₂O₃, Aldrich), boron carbide (B₄C, Aldrich), and a borane-pyridine complex (C₅H₅N.BH₃, 8 M in pyridine, Aldrich).

The carbon foam preparation technique used in this study is similar to that previously reported [12]. The key of the process is a pressurised carbonisation that was carried out in a conical trunk-shaped stainless steel reactor. In a typical experiment, the coal (20 g, ground to <212 μ m) was mixed with boron oxide or boron carbide, at initial loadings of 0.75%, 1.5%, 2.5% and 5% of B mass, and the blend was homogenised for 20 min. It was then moulded and pressed, to produce a cylindrical piece. The latter was wrapped in aluminium foil and loaded into the reactor, which was subsequently pressurised with argon until the initial pressure (30 bar) was reached. The reactor was then heated in a fluidised sand bed oven with a heating rate of 2 °C min⁻¹ up to 475 °C, and a soaking time of 2 h. Under these conditions, the volatile matter released from the softened coal acts as the foaming agent, while the pressure, which final value increases with the initial proportion of the boron compound in the blend (from 70 bar in the absence of boron compound to 120 bar with a 5% of the latter) determines the pore structural characteristics of the resultant foam.

In the next step, the green foam obtained in this manner was heated under argon at a rate of 1 °C min⁻¹ up to 1100 °C with a soaking time of 1 h. To incorporate the boron substitutionally into the carbon foam, a high temperature treatment was carried out under argon at 2400 °C, using a Pirox VI 150/25 graphite furnace.

As the organoborane complex decomposes at about 120 °C into pyridine and highly reactive borane, the preparation of the foams using this precursor followed a different procedure. The coal (2 g, ground to <212 μ m) was placed in a cylindrical steel reactor (1.4 cm internal diameter \times 11.5 cm height) and then the pyridine solution of the organoborane complex was added dropwise, at

initial loadings of 1.95%, 4.5% and 9% of B mass, under Ar atmosphere. Taking advantage of the maximum fluidity of the coal (which occurs at 473 °C, Table 1) to improve the reaction with borane, the first foaming step was carried out at 475 °C with a soaking time of 2 h. The reactor was closed at atmospheric pressure and then placed inside a cylindrical furnace, previously heated to the required reaction temperature. Subsequent treatments at 1100 °C and 2400 °C were carried out in a way similar to those used for the boron oxide and boron carbide foams.

The codes used to designate the samples indicate: the percentage of B loaded (from 0.75 to 9%), the boron precursor (boron oxide: BO; boron carbide: BC; pyridine–borane complex: PB), and the heat treatment temperature (11 stands for 1100 °C and 24 for 2400 °C). For example, 0.7BO24 is the foam doped with 0.75% B, using boron oxide as precursor, and subsequently heat treated at 2400 °C. Appropriate boron-free carbon foams, obtained by the two preparation procedures described, were used as reference materials: 0.0B11 and 0.0B24, obtained by means of the B₂O₃ and B₄C procedure, and 0.0PB11 and 0.0PB24, by means of the pyridine–borane complex one.

As an example, Table 2 lists the textural properties of two of the foams obtained in this study, with and without boron-doping. In terms of pore distribution, Fig. 1 displays the differential pore volume of these foams. The size of the majority of the pores in the undoped foam is \approx 20 μ m. Pore sizes in the B-doped foam are smaller and less homogenous.

Boron loadings in the graphitic carbon foams were determined by inductively coupled plasma (ICP) emission spectroscopy, using an Agilent 7500ce instrument. The samples were digested by fusing them with sodium peroxide, the resulting melt being dissolved in water together with a small amount of hydrochloric acid. The solution was then analysed by the method of standard additions.

X-ray diffractometry (XRD) was employed to measure crystallinity changes. Scans were made between 18 and 90° (2 θ) using a step size of 0.02° s⁻¹ and a step time of 2 s, by means of a parallel-beam X-ray diffraction system (Bruker, model D8 Advance power diffractometer), equipped with a göbel mirror in the incident beam and a parallel-slits analyser in the diffracted beam. The interlayer spacing, d_{002} , was evaluated from the position of the (0 0 2) peak by applying the Bragg equation. The crystallite sizes, L_c and L_a , were calculated from the (0 0 2) and (1 1 0) peaks, respectively, using the Scherrer formula, with K values of 0.9 for L_c and 1.84 for L_a .

X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) was carried out by means of a Specs spectrometer equipped with a high performance Phoibos 100 hemispherical analyser and a 5 multiplier channeltron detector (5MCD). The X-ray radiation was a non monochromatic Mg K α (1253.6 eV) emitted from a double anode at 50 w.

The Raman spectra were recorded on a Raman microspectrometer (HR-800 Jobin Yvon Horiba). The source of radiation was a laser operating at a wavelength of 532 nm and a power of 25 mW. Extended scans from 1700 to 1225 cm⁻¹ were performed to obtain the first-order Raman spectra of the samples, with typical exposure times of 30 s. To assess differences within the samples, at least 21 measurements were performed on different particles of each individual sample. The intensity of the Raman bands was measured using a mixed Gaussian–Lorentzian curve-fitting procedure.

Table 1
Analytical data of the Litwak coal used as precursor for carbon foams.

| | |
|-----------------------------------|-------|
| Gieseler plasticity test | |
| Softening temperature (°C) | 432 |
| Solidification temperature (°C) | 498 |
| Maximum fluidity temperature (°C) | 473 |
| Fluidity (ddpm) | 80 |
| Crucible swelling test | |
| Swelling index | 7 1/2 |
| Proximate analysis | |
| Volatile matter (% d.b.) | 19.0 |
| Ash (% d.b.) | 7.0 |

ddpm: dial divisions per minute as obtained by the Gieseler plasticity test (ASTM D2639-98).
d.b.: dry basis.

Table 2
Textural properties of two of the carbon foams.

| Foam | 0.0B24 | 5.0BC24 |
|---|--------|---------|
| True density (ρ_{th} , g cm ⁻³) | 1.95 | 2.00 |
| Apparent density (ρ_{app} , g cm ⁻³) | 0.47 | 0.57 |
| Open porosity (ϵ , %) | 75.95 | 71.40 |
| Total pore volume (V_T , g cm ⁻³) | 1.62 | 1.25 |

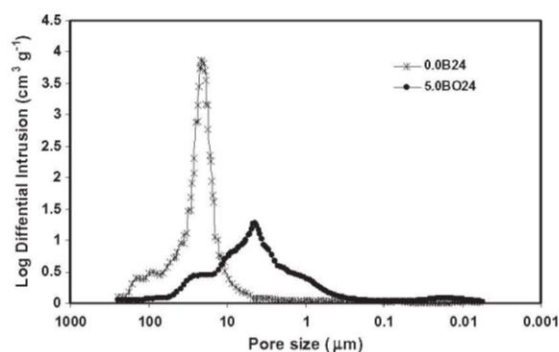


Fig. 1. Differential pore volume of two of the foams studied.

The oxidation behaviour was analysed in a thermogravimetric analyser (TA Instruments, mod. STD 2960). The measurements were carried out in dry air at 1 atm with a gas flow rate of 30 ml min^{-1} , under non-isothermal conditions. The temperature was raised to $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ at a heating rate of $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$. In all the analyses, samples were cut into cylindrical pieces ($\sim 10 \text{ mg}$), which were then placed in platinum crucibles. Mass changes were monitored with a microbalance.

3. Results

3.1. Boron retention analysis

The final B concentration in the graphitised samples and the efficiencies of B doping or loading are summarised in Table 3. When any of the inorganic precursors were used, the maximum theoretical boron doping was $\approx 5\%$. For higher loadings, it was impossible to obtain suitable green foams. However, when the pyridine–borane precursor was used, higher B loadings, up to 9%, were possible. Doping efficiency seems to depend on both the type of doping compound and its concentration. Thus, for the inorganic precursors, doping efficiency increases from 20 to 60% as the theoretical B doping increases from 0.75 to 1.5%. However, for the organoborane complex, it is necessary to use more than 5% to achieve high efficiencies. Below that, only 29% of boron retention

could be obtained with the complex, which is well below the 56 and 44% reached with boron carbide and boron oxide, at similar B loadings.

The discrepancy between theoretical and experimental loadings is thought to be due to the migration of B to the reactor during the heat treatments. In the case of the organoborane complex the loss of B is higher, due to its lower vapour pressure compared to that of the inorganic precursors. These results are fairly similar to those of other carbon materials and boron precursors which can be found in the literature [37].

3.2. Characterisation of boron-doped foams

The interplanar spacing results (d_{002}), derived from XRD analyses of the undoped carbonised foam 0.0B11 is 0.3516 nm . This value increases with the increasing B loading in the foams obtained with boron oxide and boron carbide, up to 0.3536 nm (5.0BO11) and 0.3539 nm (5.0BC11), respectively. This indicates an increase in the disorder when the B load is increased and suggests that the substitution process that incorporates the B into the carbonaceous structure has not occurred yet at the carbonisation temperature ($1100 \text{ }^\circ\text{C}$). Thus, the initial precursor and its bonds persist, generating defects in the structure (Fig. 2).

In the case of the pyridine–borane complex, an increase in d_{002} is observed, from 0.3485 nm in 0.0PB11 to 0.3531 nm in 9.0PB11. Boron oxide and boron carbide are not seen in the diffractograms (Fig. 2). In this case, the increase in d_{002} must be attributed either to the loss of planarity in the graphene layers as a consequence of the replacement of the carbon atoms by boron, or to the presence of B atoms in interstitial positions [38].

Increasing the heat treatment temperature up to $2400 \text{ }^\circ\text{C}$ enhances the structural ordering in the doped foams due to the B catalytic effect on graphitisation. This can be inferred from the structural parameters obtained from the XRD analysis (interlayer or interplanar spacing, d_{002} , average crystallite height, L_c , and crystallite diameter, L_a) of the foams treated at $2400 \text{ }^\circ\text{C}$, listed in Table 4. The doped samples show large crystallite sizes and small interlayer distances, approaching that of the natural graphite (0.3354 nm) [23]. In addition, the intensity of the (1 0 1), (0 0 4) and (1 1 2) peaks increases with the amount of boron added, and the separation between peaks (1 0 0) and (1 0 1) becomes clearer, as shown in Fig. 3. These results indicate that boron doping improves the crystallinity of carbon foams, which supports the view that boron is substitutionally positioned in the hexagonal graphitic

Table 3
Boron content in different graphitic foams and their B doping efficiency.

| Sample | B_{exp} (wt.%) | B_{theor} (wt.%) | B_{eff} (%) |
|---------|-------------------------|---------------------------|----------------------|
| 0.0B24 | <0.05 | – | – |
| 0.7BO24 | 0.14 | 0.75 | 19 |
| 1.5BO24 | 0.88 | 1.50 | 59 |
| 2.5BO24 | 1.50 | 2.50 | 60 |
| 5.0BO24 | 2.20 | 5.00 | 44 |
| 0.7BC24 | 0.18 | 0.75 | 24 |
| 1.5BC24 | 0.92 | 1.50 | 61 |
| 2.5BC24 | 1.61 | 2.50 | 64 |
| 5.0BC24 | 2.80 | 5.00 | 56 |
| 0.0PB24 | <0.05 | – | – |
| 1.9PB24 | 0.43 | 1.95 | 22 |
| 4.5PB24 | 1.30 | 4.50 | 29 |
| 9.0PB24 | 5.63 | 9.00 | 62 |

B_{exp} : determined by ICP-MS.

B_{theor} : initially added B.

B_{eff} : B doping efficiency.

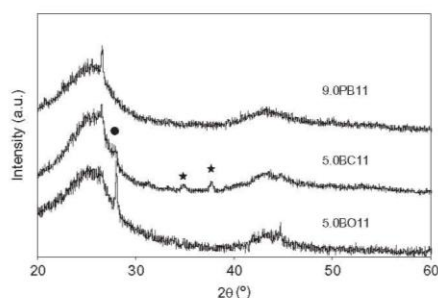


Fig. 2. XRD spectra of doped-foams synthesised at 1100 °C with different boron precursors. (●) B_2O_3 bands; (★) B_4C bands.

Table 4
XRD parameters of the graphitic carbon foams.

| Samples | d_{002} (nm) | L_c (nm) | L_a (nm) |
|---------|----------------|------------|------------|
| 0.0B24 | 0.3386 | 19.8 | 53.1 |
| 0.7BO24 | 0.3383 | 18.5 | 53.7 |
| 1.5BO24 | 0.3379 | 20.3 | 57.8 |
| 2.5BO24 | 0.3372 | 24.4 | 57.2 |
| 5.0BO24 | 0.3370 | 26.8 | 63.6 |
| 0.7BC24 | 0.3375 | 24.0 | 57.6 |
| 1.5BC24 | 0.3370 | 26.6 | 54.6 |
| 2.5BC24 | 0.3368 | 29.9 | 58.4 |
| 5.0BC24 | 0.3363 | 39.7 | 62.5 |
| 0.0PB24 | 0.3385 | 22.2 | 51.6 |
| 1.9PB24 | 0.3376 | 26.8 | 58.7 |
| 4.5PB24 | 0.3371 | 25.2 | 54.9 |
| 9.0PB24 | 0.3361 | 41.5 | 63.8 |

layers. The enhancement of graphitisation by substitutional boron has been extensively studied [23,39].

When the amount of the boron loaded is increased above 2.5%, peaks corresponding to B_4C appeared, even for the samples prepared with boron oxide and the pyridine–borane complex. Therefore, this compound must have been formed during the graphitisation process. This is because the maximum capacity of the boron to dissolve into graphite foams has been reached, forcing the excess boron to migrate to other phases.

XPS measurements of the boron-doped foams were carried out to determine whether the replacement of carbon atoms by boron atoms had taken place. The B_{1s} peak is not present either in the undoped carbon foams, 0.0B11, 0.0B24, 0.0PB11 and 0.0PB24, or in the foams doped with the lowest B loadings: 0.75% for boron oxide and boron carbide (0.7BO24 and 0.7BC24), and 1.95% for the complex (1.9PB24).

The carbonised foams 2.5BO11 and 2.5BC11, exhibit considerable amounts of boron and oxygen, which decrease drastically with the heat treatment at 2400 °C (Table 5). At 1100 °C boron is not present inside the carbon lattice (B–C), but in the oxidised form (B_2O_3), with a peak at around 193.5 eV. In the case of B_4C precursor, this means that interactions with the oxygenated functional groups present in the coal have taken place, at least in the coal surface. When the temperature is increased, the B_{1s} band shifts towards lower energies (Fig. 4).

Four B_{1s} peaks are identified in the high resolution B_{1s} spectra of 2.5BO24 and 2.5BC24, as shown in Fig. 4. The binding energies corresponding to these peaks are 186.2, 187.5, 188.8 and 190.2 eV, which are close to those reported for boron clusters, boron carbide (B_4C), substitutional B (B–C), and B–C bonding in a partially

oxidised trigonal geometry (BC_2O) as a consequence of interstitial boron oxidation [27,30,34].

Table 6 gives the relative proportions of the boron forms in the doped foams. It can be seen that the intensity of the B_{1s} peaks located at 187–189 eV increases with the amount of boron added, in agreement with XRD observations (higher crystallinity and B_4C content).

To a great extent, boron is present in the doped foams in the form of boron clusters, in contrast to previous studies in other carbon materials, like graphite, pitch, semicoke, etc., where B tends to move to substitutional positions and incorporate to the carbonaceous structure until its maximum solubility in graphite is reached, after which it begins to form boron carbide.

This different behaviour could be attributed to the large empty volume available in the macroporosity of the foams, so that the boron compound is able to accumulate within the pores, instead of being retained in the carbon structure. In this situation, the B is more likely to form clusters that will react with carbon. At higher B loadings, the transfer of the B to other phases begins and, then, the substitutional B (B–C) increases in conjunction with carbide.

The decrease in boron content between samples 4.5PB11 and 4.5PB24 is low compared with the 2.5BO11/2.5BO24 or 2.5BC11/2.5BC24 pairs (Table 5). This is due to the replacement of carbon atoms by boron taking place at 1100 °C when the pyridine–borane complex is employed. At this temperature, the excess of B precursor is removed, resulting in low B loadings. The most remarkable effect of the increase in temperature, in this sample, is the loss of oxygen.

Fig. 5 corresponds to the XPS study of 4.5PB24 and 9.0PB24. In addition to carbon, boron and oxygen, measurable amounts of nitrogen are detected, as expected, due to the fact that doping with the pyridine–borane complex typically leads to the parallel incorporation of boron and nitrogen with the preferential formation of B–N bonds [40].

The deconvolution of the B_{1s} band in the foam 4.5PB11 gives rise to two peaks at 190.1 and 192.3 eV (Fig. 6). The first one can be attributed to boron bound to the incorporated nitrogen atoms (B–N), and the second to the presence of the oxidised form of the boron–nitrogen group ([O]–B–N) [38]. The latter is the main feature in the spectra of the carbonised foams and can be attributed to the high amount of oxygen they contain. When the temperature is raised to 2400 °C, this peak completely disappears and B–N gives rise to the largest peak in the spectrum (Fig. 6). Moreover, boron carbide and boron clusters appear in the graphitised foams (Fig. 6). The amount of boron carbide increases with increasing additions of boron (Table 7).

Fig. 7 shows the shift of the C_{1s} band in the boron-doped foams towards lower energies. This is caused by the presence of boron in the carbon structure which, due to its electron deficient character, lowers the Fermi level energy [23,24].

The high resolution C_{1s} spectrum of 0.0B24 shows a main peak at 284.4 eV, usually assigned to C in graphitic structures, and a shoulder at higher energies that corresponds to C in higher oxidation states. In the doped samples, the C_{1s} peak moves to 283.8 eV, which Shirasaki et al. [41] assigned to carbon atoms in plane without boron atoms as first neighbours. If the boron loading were higher, a new band would appear at a lower energy, 282.6 eV, which is typically attributed to B–C bonding.

To further study the graphitic structure of the foams, some of the samples were analysed by Raman spectroscopy. Fig. 8 shows the spectra obtained from particles of samples 0.0B24, 1.5BO24, 5.0BO24 and 4.5PB24. These are characteristic of well-ordered carbon materials, with three bands detected in the first-order region: a prominent G-band (after graphite) at $\sim 1580\text{ cm}^{-1}$, a less intense D-band (after defects) at $\sim 1350\text{ cm}^{-1}$, and the \bar{D} -band, appearing at $\sim 1620\text{ cm}^{-1}$ as a shoulder of the main graphite band.

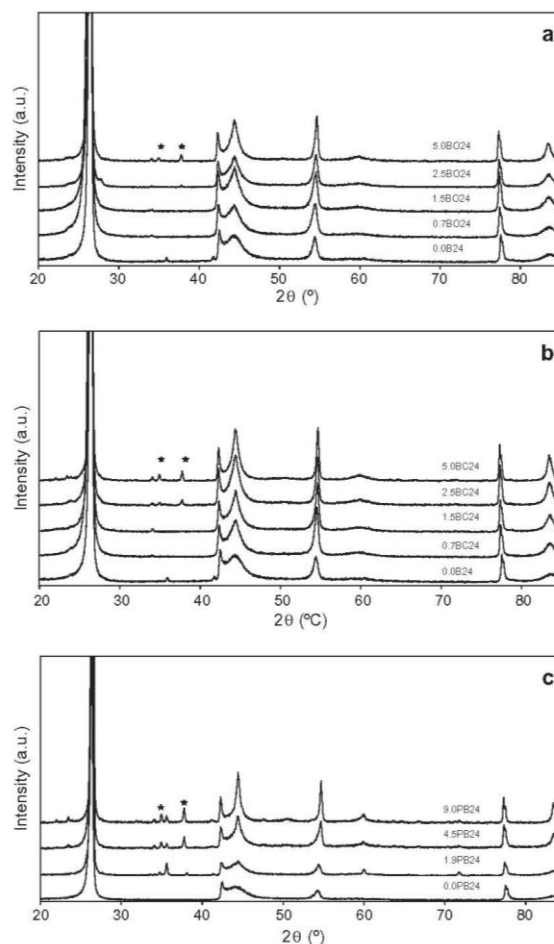


Fig. 3. XRD spectra of graphitic foams doped with: (a) boron oxide; (b) boron carbide and (c) pyridine-borane complex. (*) B₄C.

Table 5
Surface composition of carbonised and graphitised foams, determined by XPS (in atomic %).

| Samples | C | O | B | N | Others |
|----------|-------|-------|-------|------|--------|
| 2.5B011 | 45.52 | 33.98 | 14.48 | 0.33 | 5.69 |
| 2.5B024 | 96.98 | 2.10 | 0.92 | - | - |
| 2.5B/C11 | 56.39 | 24.41 | 12.48 | 0.31 | 6.41 |
| 2.5B/C24 | 96.37 | 2.52 | 1.01 | - | - |
| 4.5PB11 | 80.43 | 11.38 | 2.76 | 2.83 | 2.60 |
| 4.5PB24 | 94.64 | 3.03 | 1.10 | 1.27 | - |

The relative intensity of the Raman D-band, I_D/I_t ($I_t = I_G + I_D + I_{D'}$, where I_G , I_D and $I_{D'}$ are the intensities of G-, D- and D'-bands, respectively), is used as an indicator of the bi-dimensional disorder

of carbon materials, and is also associated with the degrading of the crystalline orientation of the materials. Fig. 9 displays an increase in this ratio with the increasing boron content of the foam. These results seem to contradict those obtained by XRD, because according to the relationship between I_D/I_G and the inverse of L_a , postulated by Tuinstra and Koenig [42], they suggest that the doped foams ought to have crystal sizes smaller than the undoped foam. However, Cuesta et al. [43] have shown that several factors may affect the intensity and width of the D-band, apart from the finite size of the crystals: namely the degree of crystalline orientation or the presence of disordered carbon and interstitial or sp^3 carbons. Hence, the formula by Tuinstra and Koenig is valid only as a first approximation to L_a values, and errors as high as 100% are possible. The use of this formula is more appropriate for disordered

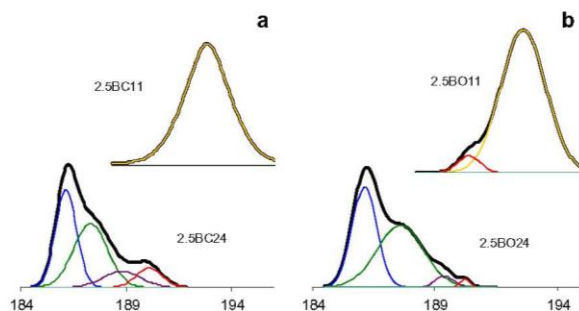


Fig. 4. XPS B_{1s} spectra of foams doped with: (a) boron oxide and (b) boron carbide.

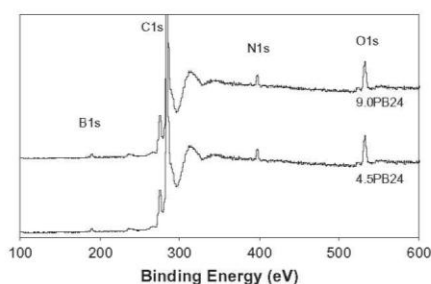


Fig. 5. XPS spectra of foams doped with the pyridine–borane complex.

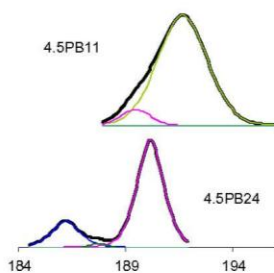


Fig. 6. XPS B_{1s} spectra of foam 4.5PB11 at different heat treatments.

carbons where direct L_a measurement by XRD is complicated due to the poor definition of the (10) band. It should also be noted that these two techniques do not show the same sensitivity in detecting distortions. That is to say, they provide complementary information, rather than equivalent information.

In the case of boron doped materials, it has been previously reported by Hagio et al. [44] and Wang et al. [45], that substitutional boron causes a distortion of the carbon atoms next to it, which reduces the symmetry of the structure and increases the intensity of the D-band. This effect is not present in the undoped foam and is more pronounced as the boron concentration increases. Fig. 9

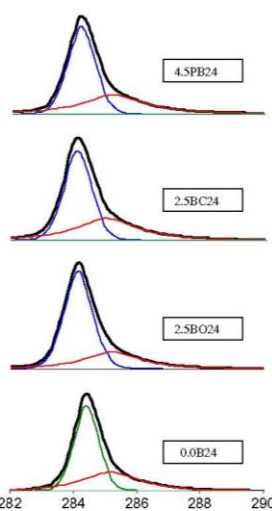


Fig. 7. XPS C_{1s} spectra of undoped and doped foams.

refers to the % of total boron obtained by ICP-MS. The same plot for the substitutional boron found in the XPS analysis is shown in Fig. 10, and displays a worse correlation, indicating that the presence of boron clusters might also produce a distorting effect on the graphitic layers.

3.3. Oxidation behaviour

Non-isothermal TG curves for the oxidation of doped and undoped graphitic foams have been obtained. The initial mass loss temperature and the residual mass determined from the TG curves are summarised in Table 8. The oxidation of foams 0.7BC24 and 1.5BC24 begins slightly below 700 °C, whereas foam 0.0B24 starts to oxidise at temperatures higher than 710 °C. Moreover, in foam 0.7BO24 total burn-off was achieved faster than in the rest. These observations indicate a catalytic oxidation effect at low B loadings in the foams doped with B_4C .

294

E. Rodríguez, R. García / Fuel 93 (2012) 288–297

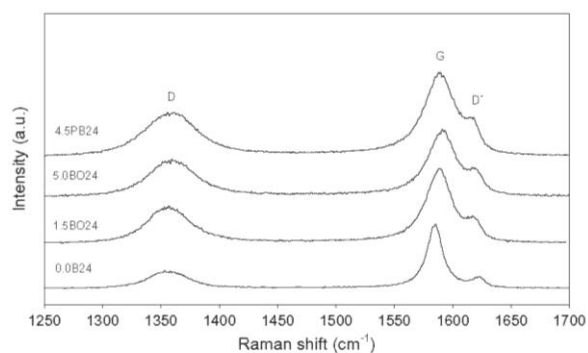


Fig. 8. Raman spectra of carbon foams.

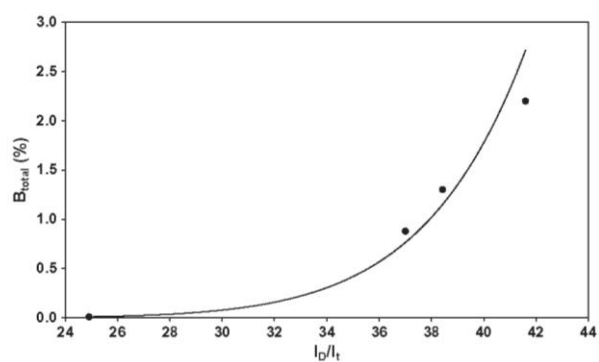


Fig. 9. Relationship between I_D/I_G and the percentage of total boron (determined by ICP-MS).

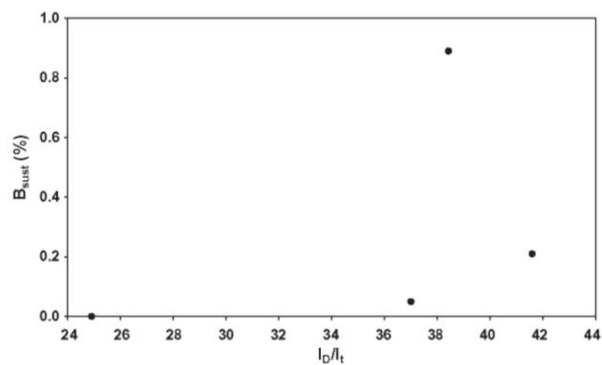


Fig. 10. Relationship between I_D/I_G and the percentage of substitutional boron (determined by XPS).

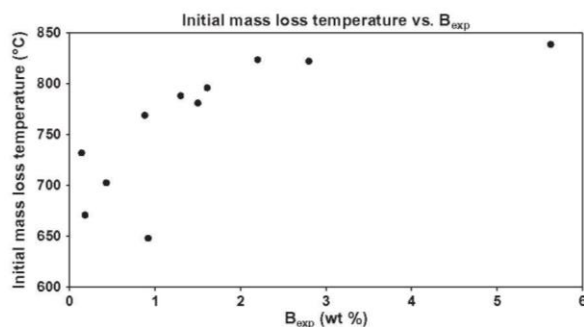


Fig. 11. Variation of the initial mass loss temperature in the TGA tests with the experimental B loading.

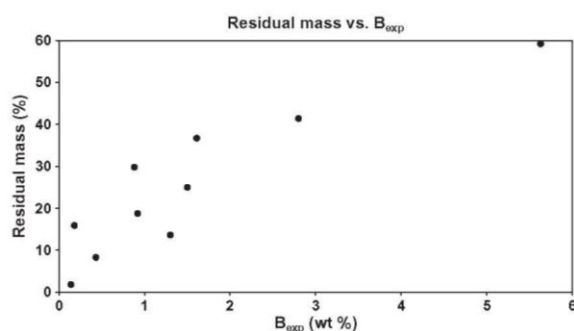


Fig. 12. Variation of the residual mass in the TGA tests with the experimental B loading.

As the amount of boron added increases (Fig. 11), the oxidation-inhibiting effect starts to predominate, with temperatures at which oxidation starts reaching values above 800 °C. Moreover, the doped foams have not yet been entirely oxidised at 1200 °C and the residues remaining in the crucible still retain the shape of the initial samples. The residual mass increases with the B loading (Fig. 12).

4. Discussion

The results obtained in this study confirm the existence of the two effects (inhibitory and catalytic) previously reported by other authors [29,32], in relation with the influence that the presence of boron exerts on the oxidation of carbon materials. Most of the graphitised boron-doped carbon foams display an enhanced resistance against oxidation, which is reflected in higher initial gasification temperatures and higher amounts of residual matter in the TGA experiments conducted under air. This finding is in good agreement with the improved graphitisation parameters obtained by the XRD analyses, which reveal a better degree of structural ordering. This is one of the causes reported as determinant in the oxidation inhibition produced by the presence of boron, which, together with the formation of a B₂O₃ layer, allegedly counteract the intrinsic oxidation catalytic effect of substitutional boron [32].

The only two exceptions to this general trend are two samples obtained by doping with low amounts of boron carbide (0.7BC24 and 1.5BC24), where the initial mass loss temperature starts below the value displayed by the reference sample, 0.0B24 (Table 8). This catalytic effect observed when low concentrations of B are loaded was previously observed by Lee et al. [37], and was attributed to the graphite crystallites being of a much smaller size. In that study, only the effect of substitutional boron is taken into account, and its authors consider that the location of the boron atoms in the graphene layers is determinant. They postulate that the presence of large amounts of substitutional B close to the graphene edges rather than well inside the basal plane is the reason for the catalytic effect on the oxidation process. The affinity of oxygen for the reactive carbon sites is greater. High B loadings promote graphitisation and an increase in the size of crystallites, so that the possibility of finding substitutional B atoms next to the graphene edges is more remote. However, the graphitised samples that have a catalytic effect on oxidation in this study do not display the lowest crystallite sizes (Table 4).

Zhong et al. [32] reported that doped boron has a catalytic effect on the oxidation of carbon, when B is kept in low concentrations, and that several factors contribute to the inhibition of oxidation observed at higher B levels. Our results indicate that, clusters and B₃C are the most abundant associations of B, but, in spite of being

296

E. Rodríguez, R. García / Fuel 93 (2012) 288–297

Table 6
Distribution (% of total surface atoms) of the different boron forms, in the foams doped with B_2O_3 and B_4C (deduced by XPS).

| Samples | Total Boron | Boron type (Peak position, eV) | | | |
|---------|-------------|--------------------------------|----------------|-------------|-----------------|
| | | Clusters (186.2) | B_4C (187.5) | B–C (188.8) | BC_2O (190.2) |
| 1.5B024 | 0.62 | 0.48 | 0.09 | 0.05 | – |
| 2.5B024 | 1.10 | 0.48 | 0.46 | 0.15 | 0.01 |
| 5.0B024 | 1.24 | 0.46 | 0.58 | 0.19 | 0.02 |
| 1.5B24 | 0.88 | 0.56 | 0.25 | 0.06 | – |
| 2.5B24 | 1.16 | 0.44 | 0.47 | 0.13 | 0.11 |
| 5.0B24 | 1.22 | 0.35 | 0.56 | 0.30 | 0.01 |

Table 7
Distribution (% of total surface atoms), of the different boron forms in the boron-doped foams (deduced by XPS).

| Samples | Total Boron | Boron type (Peak position, eV) | | | |
|---------|-------------|--------------------------------|----------------|-------------|-----------------|
| | | Clusters (186.2) | B_4C (187.5) | B–N (190.1) | BCO_2 (192.3) |
| 4.5PB24 | 1.10 | 0.19 | 0.02 | 0.89 | – |
| 9.0PB24 | 2.05 | 0.11 | 0.17 | 1.77 | – |

Table 8
TGA results for the graphitic foams.

| Samples | Initial mass loss temperature (°C) | Residual mass (%) |
|---------|------------------------------------|-------------------|
| 0.0B24 | 709.7 | 0.0 |
| 0.7B024 | 732.1 | 1.8 |
| 1.5B024 | 769.1 | 10.8 |
| 2.5B024 | 781.2 | 27.0 |
| 5.0B024 | 823.7 | 41.7 |
| 0.7B24 | 671.0 | 15.9 |
| 1.5B24 | 648.2 | 18.8 |
| 2.5B24 | 796.1 | 28.8 |
| 5.0B24 | 822.3 | 50.0 |
| 0.0PB24 | 690.2 | 0.0 |
| 1.9PB24 | 702.7 | 4.4 |
| 4.5PB24 | 788.3 | 28.6 |
| 9.0PB24 | 838.8 | 59.2 |

low, the concentrations of substitutional B (B–C in Tables 6 and 7) are very influential in the graphitisation enhancement and consequently in the oxidation inhibition as B loading increases. Higher loadings of B, with an enhancement of the concentration of all forms, such as boron clusters, boron carbide and substitutional boron also originate the formation of a B_2O_3 shield upon oxidation, contributing to the inhibition of carbon oxidation.

5. Conclusions

Boron-loaded carbon foams can be prepared from coal and different boron-containing precursors by using a controlled carbonisation process. A subsequent graphitisation process gives rise to foams with highly ordered graphitic structures. Boron promotes graphitisation with crystallite parameters approaching those of natural graphite in the foams with the highest B loadings. However, Raman spectroscopy revealed the presence of distortions in the graphitic layers, probably as a consequence of the presence of boron phases other than substitutional boron: B clusters, boron carbide and BC_2O associations, as revealed by XPS and DRX.

The presence of boron forms in the foams promotes two opposite effects on their oxidation behaviour. In The foams obtained employing low amounts of boron carbide, the presence of substitui-

tional B results in a catalytic effect on the oxidation process. Hence, these foams display lower oxidation temperatures than the unloaded ones.

The other foams are more resistant to oxidation, as indicated by the higher temperatures and resultant residues. The enhanced structural order of the graphitic structures promoted by substitutional boron greatly contributes to oxidation resistance. The higher content of all B forms leading to the formation of a B_2O_3 layer under oxidation conditions is another factor responsible for this greater resistance of B-loaded graphitic foams.

Acknowledgements

The authors thank the Spanish *Ministerio de Educación y Ciencia* for financial support (Research Project MAT2005-04658).

References

- [1] Gallego GC, Klett JW. Carbon foams for thermal management. Carbon 2003;41:1461–6.
- [2] Druma AM, Alarm MK, Druma C. Analysis of thermal conduction in carbon foams. Int J Therm Sci 2004;43:1849–52.
- [3] Yang J, Xhen Z-M, Xue R-X. Study of mesophase pitch-based graphite foam used as anodic materials in lithium ion rechargeable batteries. J Mater Sci 2005;40:1285–7.
- [4] Beechem T, Laidi K. Novel high strength graphitic foams. Carbon 2006;44:1548–59.
- [5] Chen C, Kennel EB, Stiller AH, Stansberry PG, Zondlo JW. Carbon foam derived from various precursors. Carbon 2006;44:1535–43.
- [6] McMillan WJ. Light-weight porous carbon. US patent 3342555; 1967.
- [7] Siripurapu S, Gay VJ, Royer JR, DeSimone JM, Spontak RJ, Khan SA. Generation of microcellular foams of PVDF and its blends using supercritical carbon dioxide in a continuous process. Polymer 2002;43:5511–20.
- [8] Lei S, Guo Q, Shi J, Liu L. Preparation of phenolic-based carbon foam with controllable pore structure and high compressive strength. Carbon 2010;48:2644–6.
- [9] Zhang S-P, Liu M-X, Gan L-H, Wu F-R, Xu Z-J, Hao Z-X, et al. Synthesis of carbon foams with a high compressive strength from arylacetylene. New Carbon Mater 2010;25:9–14.
- [10] Klett JW. Process for making carbon foam. US patent 6033506; 2000.
- [11] Min G, Zengmin S, Weidong C, Hui L. Anisotropy of mesophase pitch-derived carbon foams. Carbon 2007;45:141–5.
- [12] Calvo M, Garcia R, Arenillas A, Suárez I, Moineiro SR. Carbon foams from coals. A preliminary study. Fuel 2005;41:2174–6.
- [13] McKee DW. Oxidation protection of carbon materials. In: Thrower PA, editor. Chemistry and physics of carbon, vol 23. New York: Marcel Dekker; 1991. p. 173–232.
- [14] Fergus JW, Worrell WL. Silicon-carbide/boron-containing coatings for the oxidation protection of graphite. Carbon 1995;33:537–43.
- [15] Isola C, Apendino P, Bosco F, Ferraris M, Salvo M. Protective glass coating for carbon-carbon composites. Carbon 1998;36:1213–8.
- [16] Klett J, Lowden R, McMillan A. Oxidation protection of graphite foams. In: Proceedings of the second international carbon conference. Lexington (Kentucky, USA); July 13–18; 2001.
- [17] Marinkovic S. Substitutional solid solubility in carbon and graphite. In: Thrower PA, editor. Chemistry and physics of carbon, vol 19. New York: Marcel Dekker; 1984. p. 1–64.
- [18] Allardice DJ, Walker JP. The effect of substitutional boron on the kinetics of the carbon-oxygen reaction. Carbon 1970;8:375–85.
- [19] Lowell CE. Solid solution of boron in graphite. J Am Ceram Soc 1967;50:142–144.
- [20] Sogabe T, Matsuda T, Kuroda K, Hirohata Y, Hino T, Yamashina T. Preparation of B4C-mixed graphite by pressureless sintering and its air oxidation behavior. Carbon 1995;33:1783–8.
- [21] Rodriguez NM, Baker RTK. Fundamental studies of the influence of boron on the graphite-oxygen reaction using in situ electron microscopy techniques. J Mater Res 1993;8:1886–94.
- [22] Jones LE, Thrower PA. The effect of boron on carbon fiber microstructure and reactivity. J Chim Phys 1987;84:1431–8.
- [23] Jones LE, Thrower PA. Influence of boron on carbon fiber microstructure, physical properties, and oxidation behavior. Carbon 1991;29:251–69.
- [24] Howe JY, Jones LE. Influence of boron on structure and oxidation behavior of graphite fiber. Carbon 2004;42:461–7.
- [25] Ragan S, Emmerson GT. The effect of heat-treatment temperature upon the properties of matrix-inhibited carbon-carbon composites. Carbon 1992;30:339–44.
- [26] Kowbel W, Huang Y, Tsou H. Effect of boron ion implantation on the oxidation behavior of three-dimensional carbon-carbon composite. Carbon 1993;31:355–63.
- [27] Wu X, Radovic LR. Inhibition of catalytic oxidation of carbon/carbon composites by boron-doping. Carbon 2005;43:1768–77.

- [28] Lee YJ, Joo HJ, Radovic LR. Preferential distribution and oxidation inhibiting/catalytic effects of boron in carbon fiber reinforced carbon (CFRC) composites. *Carbon* 2003;41:2591–600.
- [29] Radovic LR, Karra M, Skokova K, Thrower PA. The role of substitutional boron in carbon oxidation. *Carbon* 1998;36:1841–54.
- [30] Cermignani W, Paulson TE, Onneby C, Pantano CG. Synthesis and characterization of boron-doped carbons. *Carbon* 1995;33:367–74.
- [31] Durkic T, Peric A, Lausevic M, Dekanski A, Neskovic O, Veljkovic M, et al. Boron and phosphorus doped glassy carbon: I. Surface properties. *Carbon* 1997;35:1567–72.
- [32] Zhong DH, Sano H, Uchiyama Y, Kobayashi K. Effect of low level boron-doping on oxidation behavior of polyimide-derived carbon films. *Carbon* 2000;38:1199–206.
- [33] Lee YJ, Radovic LR. Oxidation inhibition effects of phosphorus and boron in different carbon fabrics. *Carbon* 2003;41:1987–97.
- [34] Jacques S, Guette A, Bourrat X, Langlais F, Guimon C, Labrugere C. LPCVD and characterization of boron-containing pyrocarbon materials. *Carbon* 1996;34:1135–43.
- [35] Chesneau M, Béguin F, Conard J, Erre R, Thebault J. The antioxidation effect of boron oxide on a pyrocarbon. *Carbon* 1992;30:714–6.
- [36] Eichner T, Braun M, Hüttinger KJ. Element-substituted polyaromatic mesophases: I. Boron-substitution with the pyridine-borane complex. *Carbon* 1996;34:1367–81.
- [37] Lee Y-L, Uchiyama Y, Radovic LR. Effects of boron doping in low- and high-surface-area carbon powders. *Carbon* 2004;42:2233–44.
- [38] Machnikowski J, Franckowiak E, Kierzek K, Waszak D, Benoit R, Béguin F. Lithium insertion into boron containing carbons prepared by co-pyrolysis of coal-tar pitch and borane-pyridine complex. *J Phys Chem Solids* 2004;65:153–8.
- [39] Hamada T, Suzuki K, Kohno T, Sugiura T. Structure of coke powder heat-treated with boron. *Carbon* 2002;40:1203–10.
- [40] Konno H, Nakahashi T, Inagaki M, Sogabe T. Nitrogen incorporation into boron doped graphite and formation of B–N bonding. *Carbon* 1999;37:471–5.
- [41] Shirasaki T, Derré A, Menétrier M, Tressaud A, Flandrois S. Synthesis and characterization of boron-substituted carbons. *Carbon* 2000;38:1461–7.
- [42] Tuinstra F, Koenig JL. Raman spectra of graphite. *J Chem Phys* 1970;53:1126–30.
- [43] Cuesta A, Dhameincourt P, Laureys J, Martínez-Alonso A, Tascon JMD. Comparative performance of X-ray diffraction and Raman microprobe techniques for the study of carbon materials. *J Mater Chem* 1998;8:2875–9.
- [44] Hagio T, Nakamizo M, Kobayashi K. Studies on X-Ray diffraction and Raman spectra of B-doped natural graphite. *Carbon* 1989;27:259–63.
- [45] Wang Y, Alsmeyer DC, McCreery RL. Raman spectroscopy of carbon materials: structural basis of observed spectra. *Chem Mater* 1990;2:557–63.



Graphitized boron-doped carbon foams: Performance as anodes in lithium-ion batteries

Elena Rodríguez, Ignacio Cameán, Roberto García, Ana B. García*

Instituto Nacional del Carbón (CSIC), C/Francisco Pintado Fe 26, 33011 Oviedo, Spain

ARTICLE INFO

Article history:
Received 11 January 2011
Received in revised form 15 March 2011
Accepted 15 March 2011
Available online 24 March 2011

Keywords:
Carbon foams
Boron doping
Graphitic materials
Anodes
Lithium-ion batteries

ABSTRACT

The electrochemical performance as potential anodes in lithium-ion batteries of several boron-doped and non-doped graphitic foams with different degree of structural order was investigated by galvanostatic cycling. The boron-doped foams were prepared by the co-pyrolysis of a coal and two boron sources (boron oxide and a borane-pyridine complex), followed by heat treatment in the 2400–2800 °C temperature interval. The extent of the graphitization process of the carbon foams depends on boron concentration and source. Because of the catalytic effect of boron, lightweight graphite-like foams were prepared. Boron in the foams was found to be present as carbide (B₄C), in substitutional positions in the carbon lattice (B-C), bonded to nitrogen (B-N) and forming clusters. Larger reversible lithium storage capacities with values up to ~310 mA h g⁻¹ were achieved by using the boron oxide-based carbon foams. Moreover, since the electrochemical anodic performance of these boron-doped foams with different degree of structural order is similar, the beneficial effect of the presence of the B-C boron phase was inferred. However, the bonding of boron with nitrogen in the pyridine borane-based has a negative effect on lithium intercalation.

© 2011 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Lithium-ion batteries are among the energy storage systems currently used in the everyday life of most countries. Since their introduction to the market, rechargeable lithium-ion batteries have become the preferred energy source for most portable electronic devices. Much research effort is currently focused on improving the performance (capacity, cyclability, operating voltage and cost) of different types of carbons as battery anode materials. Thus, natural graphite and several types of graphitic materials [1–14], as well as hard [15,16] and soft carbons [17,18] have been extensively investigated. Graphite with relatively high specific capacity, high cycling efficiency and low irreversible capacity are nowadays the choice of most lithium-ion batteries [1,19].

Several strategies have been studied to improve the performance of graphite as anode in lithium-ion batteries, such as doping with boron [20–23]. Boron-doped graphite can be prepared from different carbon precursors and boron sources, e.g., by co-pyrolysis of pitch and a pyridine-borane complex [24]. The high temperature treatment to produce graphite leads to the introduction of the boron atoms in substitutional positions in the carbon lattice [25]. The presence of this type of boron in the graphite layers is considered to be beneficial for the lithium insertion/deinsertion because

it enhances the electron acceptor capacity. However, it has been argued that the observed improvement of the reversible capacity is rather determined by the higher degree of structural order of the boron-doped graphitic materials due to the catalytic effect of boron during graphitization [23].

Graphitized carbon foams are lightweight materials with high mechanical strength, low thermal expansion coefficient and high thermal and electrical conductivities which make them suitable materials for several thermal, mechanical and electrochemical applications [26–28]. Different carbon materials can be used as precursors for the manufacture of carbon foams, such as polymers, mesophase pitches and coals [29,30]. Their production typically involves a carbonization foaming process where the textural properties of the foams can be controlled by adjusting both the operating conditions (temperature and pressure) and the plastic behaviour of the precursor [31,32], and a subsequent high temperature treatment to obtain the graphitized foam.

In the work described below, the electrochemical performance as potential anodes in lithium ion batteries of several boron-doped and non-doped graphitic foams with different degree of structural order that were prepared from a bituminous coal is investigated by galvanostatic cycling. Emphasis is placed on two aspects: (i) the influence of boron source and content on the development of the graphitic structure of the foam and (ii) the relationship between the structural characteristics as well as the amount of boron in substitutional positions in the carbon lattice and the anodic behaviour of the foams. The interlayer spacing, d_{002} , and crystallite sizes along

* Corresponding author. Tel.: +34 985 118954; fax: +34 985297662.
E-mail address: anabgs@incar.csic.es (A.B. García).

Table 1
Analytical data of the Litwak coal.

| | |
|--------------------------------|-------|
| Gieseler plasticity test (°C) | |
| Softening temperature | 432 |
| Solidification temperature | 498 |
| Fluidity (ddpm) | 80 |
| Crucible swelling test | |
| Swelling index | 7 1/2 |
| Proximate analysis (wt.%, db.) | |
| Volatile matter | 19.0 |
| Ash | 7.0 |

ddpm: dial divisions per minute as obtained by the Gieseler Plasticity test (ASTM D2639-98), db., dry basis.

the *c* axis, L_c , and *a* axis, L_a , calculated from X-ray diffractometry (XRD) are used in this study to assess the degree of structural order of the graphitized carbon foams. XRD has been extensively used in the structural characterization of carbon materials [33]. In addition, since good electrode capacity retention during cycling is an important requirement for the manufacturing of lithium-ion batteries, the reversible capacity provided by the materials prepared on prolonged cycling (50 cycles) was studied.

2. Experimental

2.1. Carbon foam preparation

A low volatile bituminous coal from USA (Litwak) was selected as the precursor of the carbon foams. The characterization data of the coal are summarized in Table 1. Boron oxide (B_2O_3) and a pyridine–borane complex ($C_5H_5N \cdot BH_3$, 8 M in pyridine) were used as boron sources.

The carbon foams were prepared by a two-stage procedure similar to that previously reported [31]. In a typical experiment, the coal (20 g, ground to $<212 \mu m$) was blended with the boron oxide at initial boron concentrations of 1.5 and 5 wt.%, followed by homogenization for 20 min. The blend was moulded and pressed to produce a cylindrical piece that, after being wrapped in aluminium foil, was loaded into a conical trunk shaped reactor made of stainless steel. The reactor was then pressurized with argon up to 30 bar (initial pressure) and heated in a fluidized sand bed oven at 475 °C for 1 h. The heating rate was 2 °C min⁻¹. The final pressure varied from 70 to 120 bar. The green foam thus obtained was additionally heated at 1100 °C in a horizontal tubular furnace for 1 h under Ar flow, at a heating rate of 1 °C min⁻¹. The non-doped foams were prepared by feeding the reactor with the coal and following the same procedure.

Since the organoborane complex decomposes at about 120 °C into pyridine and highly reactive borane, in the preparation of the foams using this source the coal (2 g, ground to $<212 \mu m$) was directly placed in a cylindrical steel reactor (1.4 cm internal diameter \times 11.5 cm height) and then the pyridine solution of the organoborane complex at initial boron concentrations of 4.5 and 9 wt.% was added dropwise under Ar. The reactor was closed at atmospheric pressure, placed inside a cylindrical furnace at 475 °C and heated at this temperature for 1 h (first carbonization step). The following step was carried out in a way similar to that used for the boron oxide-based foams above described.

2.2. High temperature treatments of the carbon foams

The graphitization experiments of the carbon foams were carried out at 2400, 2600 and 2800 °C in a graphite electrical furnace for 1 h under argon flow. The heating rates were 50 °C min⁻¹ from room temperature to 700 °C, 100 °C min⁻¹ in the 700–1000 °C range, 25 °C min⁻¹ in the 1000–2000 °C range and 10 °C min⁻¹ from 2000 °C to the prescribed temperature. The graphitized boron-

doped carbon foams were identified by the boron loading (1.5, 4.5 or 5.0 wt.%), the boron source (boron oxide: BO; pyridine–borane complex: PB), and the treatment temperature (24 for 2400 °C, 26 for 2600 °C, etc.), such as 5.0BO24 or 4.5PB24. The non-doped graphitized carbon foams were named as 0.0B24, 0.0B26, and 0.0B28.

2.3. Characterization of the graphitized carbon foams

Boron contents in the graphitized carbon foams (B_{GCF}) were determined by inductively coupled plasma (ICP) mass spectrometry. The samples were firstly digested by fusing with sodium peroxide and then dissolved in water together with a small amount of hydrochloric acid. The boron in the solutions was analyzed by standard additions.

XRD diffractograms were recorded in a powder diffractometer equipped with a göbel mirror in the incident beam and a parallel-slits analyzer in the diffracted beam. Diffraction data were collected by step scanning with a step size of 0.02° 2θ and a scan step of 2 s. For each sample, three diffractograms were obtained, using a different representative batch of the sample for each run. The mean interlayer spacing, d_{002} , was evaluated from the position of the (002) peak by applying the Bragg's equation. The mean crystallite sizes, L_c and L_a , were calculated from the (002) and (110) peaks, respectively, using the Scherrer formula, with values of $K=0.9$ for L_c and 1.84 for L_a [34]. The broadening of the diffraction peaks due to instrumental factors was corrected with the use of a silicon standard.

X-ray photoelectric spectroscopy (XPS) surface chemical analysis of the foams was carried out in an analyser using Mg K α (1486.6 eV) at a power of 120 W and in a residual vacuum of 10^{-7} Pa. Measurements were made in fixed transmission mode and normal to the plane of the sample. An energy pass of 80 eV was used to collect the broad scan spectra (0–1100 eV). The total atomic percentage of boron (XPS- B_{GCF}) as well as its distribution in different phases, namely boron carbide (B_4C), boron clusters, boron in the carbon lattice (B–C) and B–N bonds present in the approx. 10 nm of the upper layer probed by XPS were calculated from the survey spectra by considering the integrated areas of the B1s peaks and their sensitivity factors. Core level curve fitting was performed using a Shirley background and a standard least squares algorithm. Each component was fitted to a convolution of a Gaussian and a Lorentzian functions (80:20).

2.4. Cell preparation and electrochemical measurements

For the electrochemical measurements, two-electrodes Swagelok-type cells were used. Metallic lithium discs of 12 mm diameter were the counter-electrodes. The working electrodes were prepared by mixing the material (92 wt.%) and the binder (polyvinylidene fluoride, 8 wt.%) in 1-methyl-2-pyrrolidone solution. The materials were ground to 20 μm top size prior the electrode preparation. The slurry was deposited on a copper foil of 12 mm diameter, vacuum dried at 120 °C for 2 h and then pressed. After this step, the active electrode material was calculated by weight difference. Glass micro-fiber disks, impregnated with a 1 M electrolyte solution of LiPF₆ in ethylene carbonate/diethyl carbonate (1/1, w/w), were the electrode separators. The cells were assembled in a dry box under argon atmosphere with water content below 1 ppm. The galvanostatic cycling was carried out in the 2.1–0.003 V potential range at a constant current of C/10 (corresponding to a capacity of 372 mA h g⁻¹ in 10 h) during 50 cycles versus Li/Li⁺, using a multichannel potentiostat/galvanostat.

5092

E. Rodríguez et al. / Electrochimica Acta 56 (2011) 5090–5094

Table 2

Boron initially added to the coal precursor (B_p), boron content in the graphitized carbon foams (B_{GCF}), and crystalline parameters of the graphitized carbon foams (boron-doped and non-doped) and coal.

| Material | B_p (wt.%) | B_{GCF} (wt.%) | d_{002} (nm) | L_c (nm) | L_a (nm) |
|----------|--------------|------------------|----------------|------------|------------|
| LT24 | – | – | 0.3386 | 23.6 | 48.4 |
| 0.0B24 | – | – | 0.3379 | 26.5 | 54.4 |
| 0.0B26 | – | – | 0.3377 | 28.2 | 61.2 |
| 0.0B28 | – | – | 0.3373 | 28.3 | 60.9 |
| 5.0B024 | 5.0 | 2.20 | 0.3365 | 34.7 | 65.1 |
| 5.0B026 | 5.0 | 1.26 | 0.3362 | 37.0 | 66.2 |
| 5.0B028 | 5.0 | 0.20 | 0.3365 | 41.2 | 67.5 |
| 1.5B024 | 1.5 | 0.88 | 0.3377 | 23.1 | 54.0 |
| 4.5PB24 | 4.5 | 1.30 | 0.3370 | 25.4 | 56.7 |
| 9.0PB24 | 9.0 | 5.63 | 0.3365 | 38.3 | 61.8 |

B_{GCF} , determined by ICP-MS; B_p , initially added B; d_{002} , interlayer spacing; L_c , crystallite size in the c direction; L_a , crystallite size in the basal plane direction.

3. Results and discussion

3.1. Structural characteristics of the graphitized carbon foams: influence of boron

The mean interlayer spacing, d_{002} , and the mean crystallite sizes, L_c and L_a , of the graphitized boron-doped and non-doped carbon foams are summarized in Table 2. For reference, structural data of Litwak coal heat treated at 2400 °C (LT24) are also reported in the same table. The analysis of the XRD parameters of these materials shows that, as the treatment temperature increases, a growth of the crystallites occurs. In a parallel way, the interlayer spacing, d_{002} , decreases. These facts are associated with the improvement of the degree of structural order (three-dimensional crystalline structure) [33]. Moreover, for a given treatment temperature graphitic carbon foams with higher degree of crystallinity were prepared in the presence of boron. Thus, crystallite sizes in the c direction, L_c , of ~27 and ~35 nm were calculated for the non-doped 0.0B24 and boron-doped 5.0B024 carbon foams. The corresponding interlayer spacing, d_{002} , was 0.3379 and 0.3365 nm, respectively. From these results, the catalytic effect of boron in the graphitization process of the carbon foams can be clearly inferred. The enhancement of the graphitization of carbon materials by adding boron has been extensively studied [20–23,35–37]. The beneficial effect of this element is also evident if the structural characteristics of 5.0B024 graphitized carbon foam are compared with those of 1.5B024 what was initially doped with a lower amount of boron from the same source (boron oxide). However, some controversy about the role played by boron appears when considering the similarity of the XRD parameters of 1.5B024 boron-doped and 0.0B24 non-doped graphitized foams and even, those of 5.0B024 and 9.0PB24 which have been prepared at the same temperature using both different source and initial amount of boron (B_p , Table 2). Moreover, for a given treatment temperature, the degree of structural order of the foams tends to grow as the amount of boron remaining in these materials (B_{GCF}) increases (9.0PB24 > 5.0B024 > 4.5PB24 > 1.5B024). Therefore, as previously reported by Fujimoto et al. [22] for boron-doped graphite derived from precursors other than coals, the catalytic effect of boron seems to be independent of both the initial amount (B_p) and the source. Even so, the deterioration of the structural organization of the pyridine borane-derived foams due to the parallel incorporation of nitrogen and boron with a preferential formation of B–N bonds [38,39] cannot be ruled out since this type of bonds was detected by XPS in 4.5PB24 and 9.0PB24 (Table 3). As a result, carbon foams with comparatively lower degree of structural order were prepared from this boron source by using a similar initial boron concentration (4.5PB24 against 5.0B024 in Table 2).

As expected, an increase of the treatment temperature from 2400 °C to 2800 °C leads to carbon foams with higher degree of

Table 3

Atomic percentage of the different boron phases in the graphitized doped carbon foams as determined by XPS.

| Material | XPS- B_{GCF} | B_4C | B in clusters | B–C | B–N |
|----------|----------------|--------|---------------|------|------|
| 5.0B024 | 1.24 | 0.58 | 0.46 | 0.20 | – |
| 5.0B026 | 0.63 | 0.27 | 0.33 | 0.03 | – |
| 5.0B028 | n.d. | n.d. | n.d. | n.d. | – |
| 1.5B024 | 0.62 | 0.09 | 0.48 | 0.05 | – |
| 4.5PB24 | 1.10 | 0.02 | 0.19 | – | 0.89 |
| 9.0PB24 | 2.04 | 0.17 | 0.11 | – | 1.76 |

XPS- B_{GCF} , total boron content determined by XPS; n.d., no detected.

structural order. At the same time, a decrease of the amount of boron remaining in the foams occurs. For example, values of L_c of ~35, ~37 and ~41 nm were calculated for 5.0B024, 5.0B026 and 5.0B028 with boron (B_{GCF}) contents of 2.2, 1.3 and 0.20 wt.%, respectively, and the corresponding crystallite sizes along the basal plane, L_a , were ~65, ~66 and ~68 nm (Table 2).

In summary, taking advantage of the boron catalytic effect, the high temperature treatment of the carbon foams studied has led to graphitic materials with structural characteristics comparable to oil-derived (petroleum coke being the main precursor material) synthetic graphites which are currently employed as anode materials in commercial lithium-ion batteries [8].

3.2. Electrochemical characterization (galvanostatic cycling) of the graphitized carbon foams

The cycling behaviour of the graphitized boron-doped and non-doped carbon foams was studied by testing the variation of the battery capacity during 50 discharge/charge cycles (Fig. 1). According to the results of this electrochemical characterization and focusing the discussion on the early 20 cycles, the doping of the carbon foams using boron oxide seems to improve the battery performance. Thus, reversible capacity values of up to ~310 mA h g⁻¹ (Fig. 1a) which compares well with that of synthetic graphite currently employed for this application [8] were provided by these boron-doped foams, against a maximum value of ~280 mA h g⁻¹ of the non-doped ones (Fig. 1b). However, the battery reversible capacity does not improve progressively when the boron content in the graphitized foam increases (B_{GCF} in Table 2). Thus, similar capacity values were supplied by 5.0B024, 5.0B026 and 5.0B028 boron-doped foams with B_{GCF} contents in the 2.2–0.2 wt.% range. Therefore, the better electrochemical performance as an electrode in lithium ion batteries of the boron oxide derived carbon foams should also be related to other factors. In contrast, when the pyridine-borane based foams are used as anodic materials (4.5PB24, 9.0PB24), the capacities are more or less comparable to those of the non-doped foams. As an example, values of ~280 mA h g⁻¹ were displayed by both 0.0B28 (non-doped) and 9.0PB24 (doped) foams.

In an attempt to know the influence of boron (phase and amount) on the anodic performance of the boron-doped graphitized carbon foams, the distribution of this element in the different phases was determined by XPS (Table 3). The boron in the surface of these foams was found [40] to be present as: (i) carbide (B_4C) what is not an active material for lithium intercalation, thus causing loss of capacity [21], (ii) in substitutional positions in the carbon lattice (B–C) which presence was suggested to increase the amount of lithium intercalated [39–41], and (iii) bonded to nitrogen (B–N). Moreover, unlike previous studies with other carbon materials such as graphite, pitch, and semicoke [42,43], boron in the carbon foams also appears forming clusters. This different behaviour could be attributed to the large empty volume available in these macroporous foams to accumulate the boron compounds.

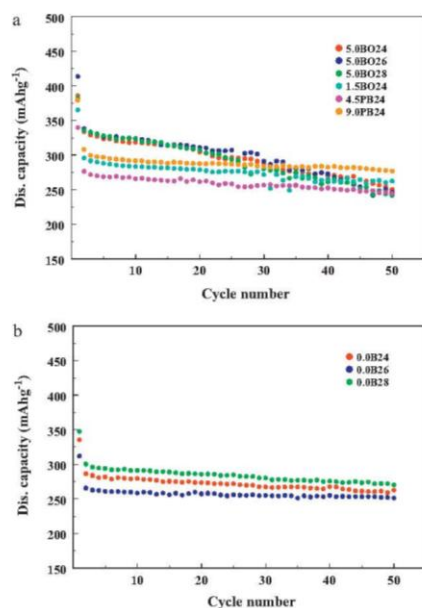


Fig. 1. Extended galvanostatic cycling of (a) boron-doped and (b) non-doped graphitized carbon foams.

The amount of boron remaining in the graphitized carbon foams (B_{CBF} , XPS- B_{CBF} in Tables 2 and 3) decreases as the treatment temperature was increased. In addition, the relative proportion of the different boron phases was also affected, being the beneficial B-C phase much more reduced than the detrimental B_4C one (Table 3). For example, the B-C and B_4C contents in the 5.0BO26 carbon foam decreased by 6.6 and 2.1 times as regards to 5.0BO24. As a result, if only the boron influence on the electrochemical performance of the doped carbon foams was considered, a parallel decrease of the reversible capacity should be at first expected. Unlike this, the reversible capacities of 5.0BO24 (B-C 0.33 at.%), 5.0BO26 (B-C 0.05 at.%), and 5.0BO28 (B-C non detected) are comparable (Table 3 and Fig. 1a). The electrochemical intercalation of lithium in well-ordered (graphite-like) carbon materials depends on their crystal structure [1,44–46]. The crystal thickness, L_c , was reported to be the most important factor affecting the extent of the reversible capacity, those anodic materials with higher values of this parameter commonly giving rise to larger battery capacities. In fact, reasonable good linear correlations were attained between the reversible capacity and the crystalline parameters (d_{002} , L_c , L_a) of graphite-like anode materials prepared from anthracites [8]. Increasing L_c values of ~ 35 nm, ~ 37 nm and ~ 41 nm were calculated for 5.0BO24, 5.0BO26 and 5.0BO28 boron-doped carbon foams which can counteract the above mentioned boron influence, thus explaining their similar electrochemical behaviour (Fig. 1a). Moreover, their reversible capacity is larger (during the early 20 cycles) than that of the corresponding non-doped 0.0B24, 0.0B26 and 0.0B28 carbon foams with smaller crystallite sizes (Table 2). Accordingly, the other boron oxide-based carbon foam (1.5BO24) with very low proportion of B-C and B_4C behaves as the 0.0B24 non-doped foam. In contrast, a discrete deterioration of the battery

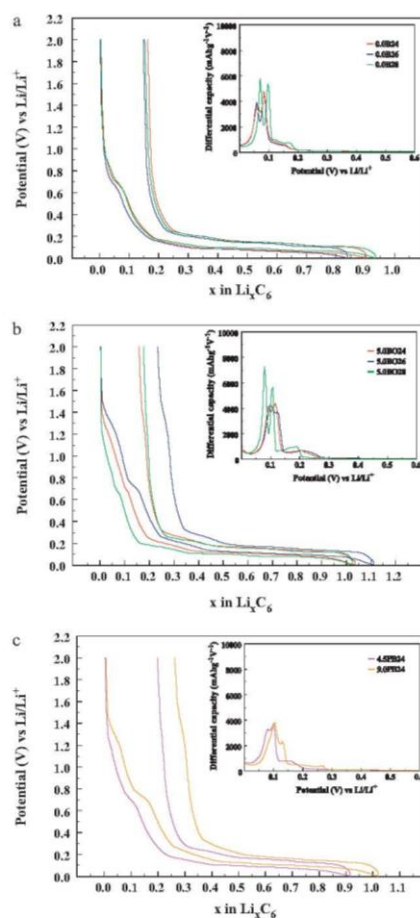


Fig. 2. First Li^+ intercalation/de-intercalation and differential capacity from the first cycle discharge vs. potential of the graphitized carbon foams: (a) non-doped, (b) boron-doped from boron oxide and (c) boron-doped from pyridine-borane complex.

performance was observed when the borane-based 4.5PB24 carbon foam with negligible amount of boron carbide was employed as anodic material (Fig. 1 and Table 3). Since the development of the graphitic structure of these carbon foams is comparable (Table 2), the bonding of boron with nitrogen in 4.5PB24 seems to have a negative effect on lithium intercalation. This fact appears even more evident when comparing the reversible capacity along cycling of the borane-based 9.0PB24 (1.76 at.% of B-N, no B-C detected) and the boron oxide-based 5.0BO28 (no B-C detected) foams with similar degree of structural order. Therefore, the presence of the B-N bonds in the graphitized carbon foams counteracts the beneficial effect of the improvement of the structural order, particularly the growth of the L_c crystallite size. The incorporation of nitrogen into

5094

E. Rodríguez et al. / Electrochimica Acta 56 (2011) 5090–5094

the structure was reported to induce the chemisorption activity of the carbon material when exposed to air, thus affecting its anodic behaviour and generally leading to an increase of the battery irreversible charge as well as discrete reversible capacities [18,39]. As can be observed, the borane-derived carbon foams, particularly 9.0PB24, generally lead to a higher loss of charge during the first discharge/charge cycle than both the non-doped and the boron oxide-derived foams. However, these foams together with the non-doped ones show a significant stable capacity on prolonged cycling, with capacity keeping values above 88% after 50 cycles. Unlike this, the reversible capacity of practically all of the boron oxide-derived carbon foams tends to decrease with cycling, particularly beyond 20 cycles (Fig. 1). The formation of structural vacancies in these foams during heat treatment as a consequence of the boron loss from substitutional positions in the carbon lattice (C–B) could be responsible of it.

Lithium intercalation into the non-doped graphitized carbon foams occur in the range below 0.2 V versus Li/Li⁺ (Fig. 2a). These profiles are characteristic of graphite materials that do not show exfoliation [1]. All of them have three intercalation plateaus at voltages of approximately 0.18, 0.10 and 0.06 V, which can be better appreciated in the differential capacity (absolute value, derived from the first cycle discharge data) versus potential plot inside Fig. 2a. As observed, the intercalation plateaus into the more ordered non-doped 0.0B28 carbon foam occur at slightly higher potentials. This trend was previously found in materials with different degree of graphitization prepared, as here, from the same precursor [47]. The boron-doped carbon foams also have three lithium intercalation plateaus (Fig. 2b and c). Nevertheless, they shifted towards higher voltages, particularly in doped foams such as 5.0B024, 5.0B026 and 9.0PB24 still containing significant amounts of boron (Tables 1 and 3). It is known that the presence of boron in substitutional positions in the graphite layers strengthens the bond with the intercalated lithium ion [20–22,36,41,47]. As an example, the above mentioned peaks appeared at approximately 0.27, 0.13 and 0.10 V in 9.0PB24 (Fig. 2c). Moreover, an additional plateau at higher voltages (~1.3 V) than the SEI film formation (~0.8 V) was observed in the profiles of some of the boron-doped carbon foams (Fig. 2b and c). Since this process is reversible and occurs before the lithium intercalation into the graphitic layers, it was previously ascribed to the solid-solution phase in boron-doped graphite due to the valence band hole created by boron [21]. As expected, this process is particularly noticeable during the first Li⁺ discharge/charge cycle of 9.0PB24 boron-doped foam, whereas it was practically not observed in 5.0B028 with very low content of boron.

4. Conclusions

Because of the catalytic effect of boron, lightweight graphite-like foams have been prepared in this work from coal. Further utilization of these foams in those applications requiring high mechanical strength synthetic graphite appears feasible. The graphitization extent of the carbon foams depends on boron concentration and source, those prepared from boron oxide having much higher degree of structural order as shown by the crystalline parameters.

Larger reversible lithium storage capacities with values up to ~310 mAhg⁻¹ were achieved by using the graphitized boron oxide-based carbon foams as anodic materials. Moreover, since the electrochemical anodic performance of these boron-doped carbon foams with different degree of structural order (specifically the crystal thickness L_c) was similar, the beneficial effect of the presence of boron in substitutional positions in the graphite layers can be inferred. As a result, the temperature for the preparation of anodic materials could be decreased from 2800 to 2400 °C by doping with boron. However, additional work should be done to establish the scope of the influence of this type of boron on the

lithium intercalation into the carbon lattice. In contrast, the bonding of boron with nitrogen in the graphitized pyridine borane-based carbon was found to have a negative effect on lithium intercalation.

Acknowledgements

Financial support from the Spanish Ministry of Science and Innovation MICINN (under Projects MAT2004-01094 and MAT2005-04658), and FICYT (under Project PC07-014) is gratefully acknowledged. E. Rodríguez and I. Cameán thanks MICINN for a contract and a personal grant, respectively, to develop the work.

References

- [1] M. Endo, C. Kim, K. Nishimura, T. Fujino, K. Miyashita, *Carbon* 38 (2000) 183.
- [2] P.G. Bruce, B. Scrosati, J.-M. Tarascon, *Angew. Chem. Int. Ed.* 47 (2008) 2930.
- [3] S.-H. Yoon, C.-W. Park, H. Yang, Y. Korai, I. Mochida, R.T.K. Baker, N.M. Rodríguez, *Carbon* 42 (2004) 21.
- [4] N.A. Kaskhedikar, G. Cui, J. Maier, V. Fedorov, V. Makotchenko, A. Simon, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, doi:10.1002/zaac.201000364.
- [5] L.J. Fu, H. Liu, C. Li, Y.P. Wu, E. Rahm, R. Holze, H.Q. Wu, *Solid State Sci.* 8 (2006) 113.
- [6] S. Yang, H. Song, X. Chen, *Electrochem. Commun.* 8 (2006) 137.
- [7] G. Wang, X. Shen, J. Yao, J. Park, *Carbon* 47 (2009) 2049.
- [8] I. Cameán, P. Lavela, J.L. Tirado, A.B. García, *Fuel* 89 (2010) 986.
- [9] J.M. Skowroński, K. Knofczyński, M. Inagaki, *Solid State Ionics* 178 (2007) 137.
- [10] J. Shim, K.A. Striebel, *J. Power Sources* 164 (2007) 862.
- [11] J.-K. Baek, H.-Y. Lee, S.-W. Jang, S.-M. Lee, *J. Mater. Sci.* 40 (2005) 347.
- [12] Z. Yang, Y. Feng, Z. Li, S. Sang, Y. Zhou, L. Zeng, *J. Electroanal. Chem.* 580 (2005) 340.
- [13] H. Buqa, P. Golob, M. Winter, J.O. Besenhard, *J. Power Sources* 97–98 (2001) 122.
- [14] V.Z. Barsukov, E.A. I'pin, K.V. Likhitskii, O.V. Zayats, V.S. Tverdokhle, V.V. Kryukov, E.A. Kryukova, V.I. Iysin, *Russ. J. Electrochem.* 44 (2008) 579.
- [15] F. Chevallier, S. Gauthier, J.P. Salvetat, C. Clinaud, E. Frackowiak, J.N. Rouzaud, F. Béguin, *J. Power Sources* 97–98 (2001) 143.
- [16] Y.-J. Kim, H. Yang, S.-H. Yoon, Y. Korai, I. Mochida, C.-H. Ku, *J. Power Sources* 113 (2003) 157.
- [17] F. Bonino, S. Brutti, M. Piana, S. Natale, B. Scrosati, L. Chergel, K. Müllen, *Electrochim. Acta* 51 (2006) 3407.
- [18] J. Machnikowski, B. Grzyb, J.V. Weber, E. Frackowiak, J.N. Rouzaud, F. Béguin, *Electrochim. Acta* 49 (2004) 423.
- [19] D.W. Olson, 2006 Minerals Yearbook Graphite, US Geological Survey, US Department of Interior, Washington, 2007.
- [20] T. Liu, R. Luo, S.-H. Yoon, I. Mochida, *J. Power Sources* 195 (2010) 1714.
- [21] U. Tanaka, T. Sogabe, H. Sakagoshi, M. Ito, T. Tojo, *Carbon* 39 (2001) 931.
- [22] H. Fujimoto, A. Mabuchi, C. Natarajan, T. Kasuh, *Carbon* 40 (2002) 567.
- [23] E. Frackowiak, K. Kierzek, G. Lota, J. Machnikowski, *J. Phys. Chem. Solids* 69 (2008) 1179.
- [24] T. Eichner, M. Braun, K.J. Hüttinger, *Carbon* 34 (1996) 1367.
- [25] D.J. Allardice, J.P.L. Walker, *Carbon* 8 (1970) 375.
- [26] N.C. Gallego, J.W. Klett, *Carbon* 41 (2003) 1461.
- [27] J. Yang, Z.-M. Shen, R.-S. Xue, Z.-B. Hao, *J. Mater. Sci.* 40 (2005) 1285.
- [28] T. Beechem, K. Lafdi, *Carbon* 44 (2006) 1548.
- [29] C. Chen, E.B. Kennel, A.H. Stiller, P.G. Stansberry, J.W. Zondlo, *Carbon* 44 (2006) 1525.
- [30] G. Min, S. Zengmin, C. Weidong, L. Hui, *Carbon* 45 (2007) 141.
- [31] M. Calvo, R. García, A. Arenillas, I. Suárez, S.R. Moineo, *Fuel* 84 (2005) 2184.
- [32] M. Calvo, R. García, S.R. Moineo, *Energy Fuel* 22 (2008) 3376.
- [33] A. Cuesta, P. Dhameincourt, J. Laureys, A. Martínez-Alonso, J.M.D. Tascón, *J. Mater. Chem.* 8 (1998) 2875.
- [34] J. Bischof, B.E. Warren, *J. Appl. Phys.* 13 (1942) 364.
- [35] A. Oya, R. Yamashita, S. Otani, *Fuel* 58 (1979) 495.
- [36] T. Hamada, K. Suzuki, T. Kohno, T. Sugiyama, *Carbon* 40 (2002) 1203.
- [37] L.E. Jones, P.A. Thrower, *Carbon* 29 (1991) 251.
- [38] H. Konno, T. Nakahashi, M. Inagaki, T. Sogabe, *Carbon* 37 (1999) 471.
- [39] J. Machnikowski, E. Frackowiak, K. Kierzek, D. Waszak, R. Benoit, F. Béguin, *J. Phys. Chem. Solids* 65 (2004) 153.
- [40] E. Rodríguez, R. García, *Fuel*, submitted for publication.
- [41] T. Shirasaki, A. Derré, K. Guérin, S. Flandrois, *Carbon* 37 (1999) 1961.
- [42] Y. Lee, D.-Y. Han, D. Lee, A.J. Woo, S.H. Lee, D. Lee, Y.K. Kim, *Carbon* 40 (2002) 403.
- [43] Y. Jeong, T.C.M. Chung, *Carbon* 48 (2010) 2526.
- [44] J.C. Arrebola, A. Caballero, L. Hernán, J. Morales, *J. Electrochem. Soc.* 156 (2009) A986.
- [45] J.R. Dahn, A.K. Sleight, H. Shi, J.N. Reimers, Q. Zhong, B.M. Way, *Electrochim. Acta* 38 (1993) 1179.
- [46] M. Endo, Y. Nishimura, T. Takahashi, K. Takeuchi, M.S. Dresselhaus, *J. Phys. Chem. Solids* 57 (1996) 725.
- [47] S. Flandrois, B. Simon, *Carbon* 37 (1999) 165.

Microporosity Development in Coal-Based Carbon Foams

Elena Rodríguez and Roberto García*

Instituto Nacional del Carbón, INCAR-CSIC, C/Francisco Pintado Fe 26, 33011 Oviedo, Spain

ABSTRACT: This paper presents a novel method of manufacturing carbon foams from coals with a bimodal porosity structure (macro- and microporosity), by means of a carbonization process at 450 or 475 °C that produces the carbon foam, followed by chemical activation with zinc chloride at 500 °C. The activation agent influences the development of macroporosity during the foaming step and gives rise to microporosity (major pore sizes in the 0.6–1.1 nm range) and a specific surface area (up to 762 m² g⁻¹) in the activation step. A coal with a lower volatile matter content and less fluidity gives rise to carbon foams with a higher macropore volume but a lower macropore size. A higher gas flow and a longer soaking time in the activation step lead to a larger micropore volume and a higher surface area. Foams with a still significant micropore network can be obtained by performing simultaneous chemical (with ZnCl₂) and physical (with CO₂) activations at 800 °C. Presumably, such foams would display higher mechanical strength and electrical conductivity.

1. INTRODUCTION

Since carbon foams were first developed by Ford in 1964 from thermosetting organic polymers,¹ many new precursors and synthesis methods have been reported.^{2,3} Studies have revealed that carbon foams can be obtained from coal by means of a controlled carbonization process under pressure, without having to use foaming agents or stabilization steps.⁴ It is already known that the plastic behavior of raw coal and the synthesis conditions (temperature and pressure) to which it is subjected determine the properties of the resultant foam.⁵ Coal offers an interesting economical alternative for carbon foam manufacture to other conventional precursors such as polymers or pitches.

Coal-based carbon foams are lightweight materials with large interconnected pores (mainly macropores) that display tailorable thermal, mechanical, and electrical properties. Such materials can be used in a wide range of industrial applications, including insulation materials,⁶ reinforcing phases for structural composite materials,⁷ anodes for ion-lithium batteries,⁸ and many others. However, their poor textural parameters (in terms of microporosity volume and surface area) prevent them from being employed as catalyst supports, as hydrogen storage materials, or in supercapacitor applications.

The most common methods to develop microporosity in carbons are chemical and physical activation. Chemical activation involves the pyrolysis of the precursor at a relatively low temperature in the presence of a dehydrating agent (e.g., ZnCl₂, H₃PO₄, KOH, NaOH), whereas physical activation involves the carbonization of the precursor followed by heat treatment in the presence of a mildly oxidizing gas, such as carbon dioxide or steam. A combination of both methods is also a possibility. The final pore structure of the activated materials depends largely on the nature of the precursor.⁹ Thus, in some cases, the activation method selected might not be effective. Moreover, multiple variables in the activation process, such as the amount of activating agent, the gas flow rate, heating rate, temperature, etc., can also influence the final properties of the activated carbon.^{10–12}

This work describes a simple method to prepare coal-based carbon foams with a bimodal porosity (macro- and microporosity) by means of chemical activation with zinc chloride, without the need of combining two different materials (coating procedures).¹³ The microporosity, in addition to the typical macroporous texture of the carbon foams made from coal, will enhance these materials with the potential capacity of being used as catalyst supports or adsorbent materials. The parameters involved in the foaming and activation processes have been evaluated to determine their effect on the porous texture of the resultant foams. Subsequent physical activation with CO₂ at 800 °C was also carried out. Presumably, the resultant activated foams would have improved mechanical and electrical properties.

2. EXPERIMENTAL SECTION

2.1. Precursors. Two bituminous coals, Pondfork (P) and Fenxi (F), were used as carbon foam precursors. The analytical results in

Table 1. Analytical Data of the Precursor Coals

| | Fenxi | Pondfork |
|---------------------------------------|-------|----------|
| Giesler Plasticity Test | | |
| softening temp. (°C) | 440 | 391 |
| solidification temp. (°C) | 494 | 482 |
| max fluidity temp. (°C) | 470 | 443 |
| fluidity (ddpm) ^a | 12 | 12401 |
| Proximate Analysis | | |
| volatile matter (% d.b.) ^b | 17.5 | 29.83 |
| ash (% d.b.) | 10.0 | 6.46 |

^addpm: dial divisions per minute obtained in the Gieseler plasticity test (ASTM D2639-98). ^bd.b.: dry basis.

Table 1 show that these coals have different volatile matter contents and plastic behaviors, characteristics that have a huge influence on the

Received: February 2, 2012

Revised: April 26, 2012

Published: May 8, 2012



Table 2. Experimental Parameters and Nomenclature of the Carbon Foams

| carbon foam | foaming | | | activation | | |
|---------------|------------------------------|----------------|------------|---------------------------------|----------|------------|
| | rate (°C min ⁻¹) | pressure (bar) | temp. (°C) | Ar flow (ml min ⁻¹) | time (h) | temp. (°C) |
| P500 | | 1 | 450 | 100 | 1 | 500 |
| PZ | | 1 | 450 | | | |
| PZ500 | | 1 | 450 | 100 | 1 | 500 |
| FZ500 | | 1 | 475 | 100 | 1 | 500 |
| PZ(r)500 | 2 | 1 | 450 | 100 | 1 | 500 |
| PZ(10)500 | | 10 | 450 | 100 | 1 | 500 |
| PZ500[300] | | 1 | 450 | 300 | 1 | 500 |
| PZ500[2] | | 1 | 450 | 100 | 2 | 500 |
| PZ500[2][300] | | 1 | 450 | 300 | 2 | 500 |
| PZ600 | | 1 | 450 | 100 | 1 | 600 |
| PZ800 | | 1 | 450 | 100 | 1 | 800 |
| P500-PA | | 1 | 450 | 100 | 1 | 500 |
| PZ500-PA | | 1 | 450 | 100 | 1 | 500 |
| PZ-PA | | 1 | 450 | 100 | | 800 |

properties of the resultant foam.⁵ The coals were ground to <212 μm before being treated.

2.2. Activated Foam Preparation. The chemical activation of the coal-based carbon foams was carried out using ZnCl_2 as chemical reagent. This was initially mixed with the precursor coal by impregnation. Before the foaming process, 15 g of the precursor coal was added to a solution of 15 g ZnCl_2 in 100 mL EtOH , (coal/ ZnCl_2 mass ratio, 1/1 in most of the experiments, 1/2 in one experiment for comparative purposes). The mixing step was performed at 60–75 °C for 2 h, by means of magnetic stirring and the resultant mixture was dried at 105 °C for 2 days in order to remove as much solvent as possible. After that, the impregnated coal was loaded into a cone-trunk-shaped stainless steel reactor coated with aluminum foil. The loaded reactor was purged with argon to obtain an inert atmosphere, and subsequently the valves were closed to prevent the volatile matter from leaving the reactor during carbonization. The foaming process was carried out in a fluidized sand bed oven at the temperature of coal maximum fluidity (450 °C for P and 475 °C for F), for 2 h. The “green” foams obtained after this step, were carbonized in a horizontal tubular furnace under Ar flow by heating at a rate of 4 °C/min up to the reaction temperature (500, 600, or 800 °C).

The experimental conditions employed and the corresponding sample designations are listed in Table 2. The activation temperature is indicated in the names of the samples. Other variables studied during the foaming and activation processes are indicated in parentheses and brackets, respectively.

It is important to note that foaming and activation were carried out in two sequential steps; the reason being that the activation temperature exceeds the resolidification temperature of the coal. If the foaming process was carried out at 500 °C, the resultant foams would possess an irregular morphology with cracks in the pore walls.⁴

After carbonization, the samples were washed with a 0.5 M HCl solution to eliminate any ZnCl_2 residue. The samples were then washed in Soxhlet extractors with Milli-Q water for 5 days to remove the chloride ions. Finally, the cleansed samples were dried at 110 °C overnight.

Foams PZ500 and PZ were also subjected to physical activation with CO_2 . In the case of PZ, chemical and physical activation were carried out simultaneously in the same step. The process consisted in heating them from room temperature to 800 °C under an Ar flow of 100 mL/min. Once the temperature of 800 °C was reached, the samples were subjected to a carbon dioxide stream at the same flow rate for 20 h. The products were labeled as PZ500-PA and PZ-PA, respectively. This treatment was also carried out on a nonactivated foam, which had not been impregnated with ZnCl_2 , the resultant foam being designated as P500-PA.

2.3. Characterization Techniques. The morphology of the activated foams was examined by scanning electron microscopy

(SEM) using a Zeiss microscope (model DSM 942), equipped with an OXFORD EDS detector (model Link-Isis II).

The true density (ρ_{H_2}) was measured with a Micromeritics Accucopy 1330 pycnometer, using helium as the probe gas. The samples were outgassed at 120 °C overnight prior to analysis. The apparent density ($\rho_{\text{H}_2}^{\text{app}}$) was determined with mercury on a Micromeritics AutoPore IV apparatus. The samples were previously dried at 120 °C in an oven for 1 h. The pore volume distributions were evaluated with a mercury porosimeter that is able to provide a maximum operating pressure of 227 MPa. The total pore volume (V_{Hg}) was calculated with eq 1, and the percentage of open porosity (δ) with eq 2.

$$V_{\text{Hg}} = (1/\rho_{\text{H}_2}^{\text{app}}) - (1/\rho_{\text{H}_2}) \quad (1)$$

$$\delta = [1 - (\rho_{\text{H}_2}^{\text{app}}/\rho_{\text{H}_2})] \times 100 \quad (2)$$

The porous texture was analyzed by the physical adsorption of N_2 , measured at –196 °C in a Micromeritics ASAP 2420 semiautomated adsorption apparatus. Adsorption isotherms of CO_2 at 0 °C were evaluated using a Quantachrome NOVA 1200 system in order to determine the narrow porosity (<0.7 nm) where N_2 adsorption may be kinetically restricted.¹⁴ In both cases, all the samples were outgassed overnight at 120 °C under vacuum right up to the beginning of the adsorption run.

The apparent surface areas (S_{BET}) were calculated from the N_2 adsorption data, according to the Brunauer–Emmett–Teller (BET) equation, using data in the 0.01–0.2 relative pressure range. The total pore volume, V_t , was obtained from the amount of N_2 adsorbed at a relative pressure of 0.975, and the micropore volume, V_{DR,N_2} , was determined using the Dubinin–Radushkevich (DR) equation. The pore size distributions (PSD) based on the nitrogen isotherms were obtained by applying the nonlocal density functional theory (NLDFT), with Micromeritics DFT plus software. The mesopore volume, V_{mp} , was calculated as the difference between V_t and V_{DR,N_2} . The micropore volume, $V_{\text{DR},\text{CO}_2}$, was determined from the CO_2 adsorption isotherms, using the DR equation. Medium pore sizes were calculated with the equation of Stoeckli and Ballerini, from both N_2 and CO_2 isotherms.¹⁵

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. Microporosity Development. SEM micrographs of the surface morphology of foams PZ500 and P500 are shown in Figure 1. As can be seen, both foams consist of an open network of interconnected macropores. Therefore, the addition of ZnCl_2 to the coal before the foaming step does not appear to affect the three-dimensional structure of the foams. When a larger amount of ZnCl_2 (i.e., mass ratio 1:2) was used for the

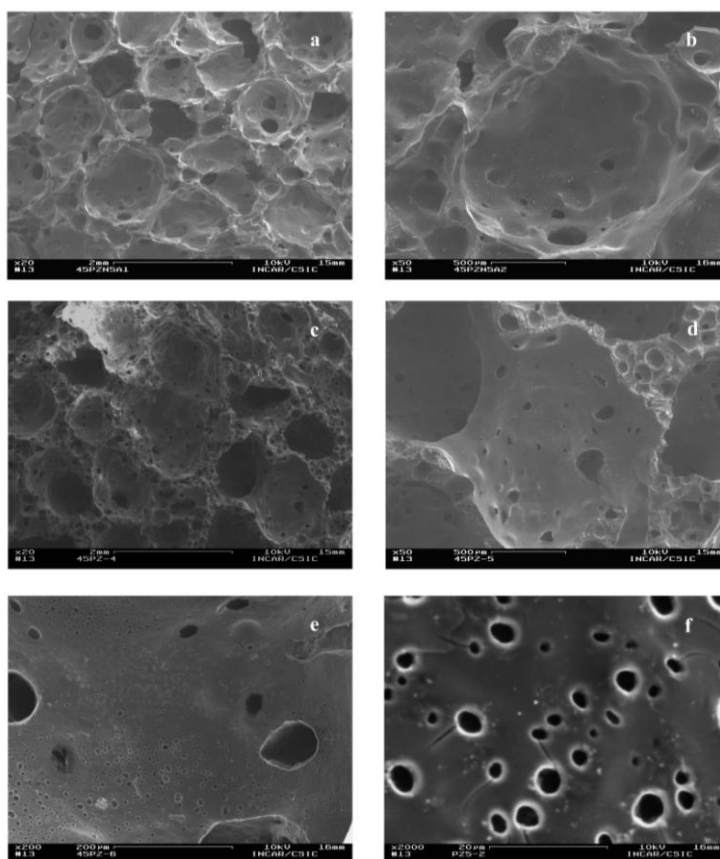


Figure 1. SEM micrographs of the nonactivated foam P500 (a,b), and the activated foam PZ500 (c–f).

activation, the precursor coal was unable to agglomerate during the foaming process and a powder was obtained instead of a one-piece foam.

The main macropore sizes in both samples ranged between 0.5 and 1.5 mm, but in the activated foam, there was a larger proportion of voids in the walls of the main pores, as can be seen from Figure 1b and d. Furthermore, magnification of these surfaces (Figure 1e and f) reveals that the walls of the activated foam have a porous texture unlike those of the nonactivated foam.

Furthermore, textural characterization of these foams (Table 3) shows that chemical activation increased the proportion of open porosity and the total pore volume. The activated foam therefore displays a lower apparent density. The pore size distributions obtained by mercury porosimetry are presented in Figure 2. The activated foam PZ500 exhibits a wider range of macroporosity, with a significant macropore volume between 50 and 5 μm , which is absent in the case of the nonactivated P500.

Table 3. General Properties of the Carbon Foams

| carbon foam | true density ($\rho_{\text{theor}} \text{ g cm}^{-3}$) | apparent density ($\rho_{\text{app}} \text{ g cm}^{-3}$) | open porosity (s, %) | total pore vol. ($V_{\text{tp}} \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$) |
|-------------|---|--|----------------------------|--|
| P500 | 1.59 | 0.92 | 42.1 | 0.46 |
| PZ | 1.46 | 0.51 | 65.0 | 1.27 |
| PZ500 | 1.60 | 0.58 | 63.9 | 1.11 |
| FZ500 | 1.51 | 0.43 | 71.6 | 1.67 |
| PZ(r)500 | 1.50 | 0.53 | 64.7 | 1.22 |
| PZ(10)500 | 1.58 | 0.52 | 67.2 | 1.30 |
| PZ500[300] | 1.51 | 0.49 | 67.2 | 1.36 |
| PZ500[2] | 1.52 | 0.44 | 62.7 | 1.59 |
| PZ800 | 2.04 | 0.58 | 71.6 | 1.24 |
| PZ600 | 1.66 | 0.42 | 74.8 | 1.79 |
| PZ500-PA | 1.88 | 0.54 | 71.0 | 1.30 |
| PZ-PA | 1.98 | 0.68 | 65.8 | 0.97 |

Energy & Fuels

Article

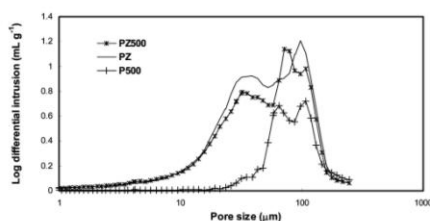


Figure 2. Pore size distribution obtained by mercury porosimetry for foams PZ500, PZ, and P500.

An increase in macroporosity is also observed in foam PZ, which has not yet been subjected to the 500 °C activation step, indicating that the presence of ZnCl_2 during the foaming process has a significant influence on its macroporous structure. There are two main factors responsible for the evolution of the pore structure in carbon foams: coal fluidity and the pressure generated inside the reactor during the foaming process. When the foam is prepared from the coal/ ZnCl_2 mixture, the pressure in the reactor increases from the 70 bar reached with the precursor coal to 94 bar. However, it should be taken into account that the blend, when loaded into the reactor, is not completely dry. Moreover, the ZnCl_2 has a melting point of 283 °C, and the pressure increase might also be due to the release of the moisture associated with the solid phase of the ZnCl_2 (Ahmadpour and Do also observed an increase in the pressure at 300 °C).¹⁰ According to previous studies on coal foams,^{2,4} the increase in pressure may be the cause of the shift to a lower mean pore size. However, the nonactivated foam (P500) presents a lower pore volume, and this result is not consistent with the effects of the variation in pressure referred to above.^{2,4} To explain this inconsistency, it is necessary to take into account the other parameter that has a significant influence on foam properties, that is, fluidity. The liquid phase of the ZnCl_2 may cause an increase in fluidity during the foaming process, and it is well-known that this effect promotes the development of porosity. Swelling experiments on both Pondfork coal and the coal/ ZnCl_2 blend carried out at 550 °C under a N_2 stream lend support to this hypothesis. Figure 3 shows that the swelling of the coal is enhanced by the presence of ZnCl_2 ,

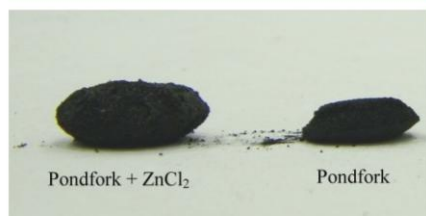


Figure 3. Residues of the swelling experiments carried out on Pondfork coal and on the Pondfork/ ZnCl_2 (1/1 weight) blend, in a tubular furnace, under the following conditions: heating rate, 5 °C min^{-1} ; final temperature, 550 °C; soaking time, 1 h; flow of N_2 , 200 mL min^{-1} .

which makes up 50% of the blend. The catalyst is molten at the temperature at which the foam is manufactured.

The development of macroporosity by chemical activation with ZnCl_2 has also been reported in peach stones by Caturla et al.¹⁶ They observed that when a high amount of ZnCl_2 was employed, a widening of the microporosity occurred in some parts of the foam, possibly due to the decomposition of organic matter, resulting in meso- and macroporosity.

The results show that microporosity is not created before thermal treatment at 500 °C, as will be discussed. As can be seen from Figure 4, chemical activation results in significant

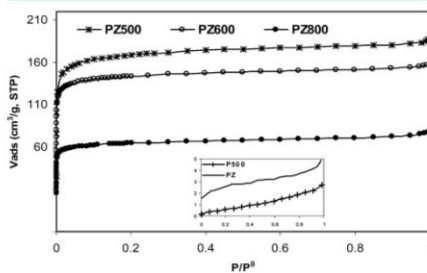


Figure 4. N_2 adsorption isotherms at -196 °C of foams PZ500, PZ600, PZ800, P500, and PZ.

changes in the capacity of the foam to adsorb N_2 . Whereas typical coal-derived foams are non-microporous materials, the activated foam PZ500 presents a Type I isotherm according to the IUPAC classification,¹⁷ which corresponds to a microporous material. The almost horizontal plateau in Figure 4 indicates that the amount of N_2 adsorbed outside the micropores is very small.

Several textural parameters calculated from various analyses of the N_2 and CO_2 isotherms are listed in Table 4. As can be seen, the development of micropores is accompanied by an increase in specific BET surface area, S_{BET} . Thus, S_{BET} increases from 2 to more than 663 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$, while the micropore volume obtained by applying the Dubinin–Radushkevich method, $V_{\text{DR-N}_2}$, achieves a value of 0.25 $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$. This value is very similar to that of the total pore volume, indicating that the porosity that has developed is almost exclusively microporosity. However, in the case of the foam PZ, S_{BET} barely changes (10 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$). These results suggest that, in the foaming process, ZnCl_2 only produces an increase in macroporosity, with additional thermal treatment being necessary to develop microporosity.

The mechanism of pore formation promoted by ZnCl_2 has been extensively studied by several workers.^{10,12,16} In cellulosic materials, the reagent is incorporated into the interior of the particles, promoting a dehydration process^{16,18} that finally results in the formation of hydrated compounds, which make up the precursor structure. This prevents the contraction of particles during the heat treatment. It has been suggested, therefore, that ZnCl_2 acts as a template for the creation of microporosity.¹⁸ This chemical agent also inhibits the formation of tars, which could clog up the pores of the sample. However, in coals, ZnCl_2 seems to produce dehydrogenation of the aliphatic structures, while the aromatic hydrogen tends to

Table 4. Textural Properties of Carbon Foams Obtained from N₂ and CO₂ Adsorption Isotherms

| carbon foam | S_{BET} (m ² g ⁻¹) | V_t (cm ³ g ⁻¹) | V_{DR,N_2} (cm ³ g ⁻¹) | V_{mp} (cm ³ g ⁻¹) | $V_{\text{DR},\text{CO}_2}$ (cm ³ g ⁻¹) |
|---------------|--|--|---|--|--|
| P500 | 2 | | | | |
| PZ | 10 | | | | |
| PZ500 | 663 | 0.28 | 0.25 | 0.03 | 0.21 |
| FZ500 | 655 | 0.26 | 0.24 | 0.02 | 0.21 |
| PZ(r)500 | 615 | 0.28 | 0.26 | 0.02 | 0.21 |
| PZ(10)500 | 598 | 0.27 | 0.25 | 0.02 | 0.21 |
| PZ500[300] | 700 | 0.30 | 0.29 | 0.01 | 0.22 |
| PZ500[2] | 672 | 0.29 | 0.27 | 0.02 | 0.22 |
| PZ500[300][2] | 762 | 0.32 | 0.30 | 0.02 | 0.23 |
| PZ600 | 572 | 0.24 | 0.22 | 0.02 | 0.21 |
| PZ800 | 252 | 0.12 | 0.10 | 0.02 | 0.13 |
| P500-PA | 3 | | | | |
| PZ500-PA | 240 | 0.12 | 0.10 | 0.02 | 0.10 |
| PZ-PA | 364 | 0.18 | 0.14 | 0.04 | 0.13 |

increase.¹⁰ This process takes place during the early stages of pyrolysis (below 400 °C), delaying the escape of tar and the formation of cross-links. The results obtained with these foams indicate that, after the foaming process, the ZnCl₂ has not yet led to the creation of microporosity. The reason for this could be the low temperature and pressure inside the reactor. It has been previously demonstrated by Teng and Yeh¹² that temperatures below 500 °C lead to a reduction in porosity. They attributed this to the fact that the release of tar is not possible at low temperatures. An increase in pressure could also produce a similar result.

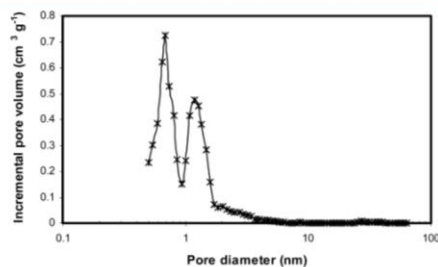
On the other hand, an increase in the activation temperature from 500 to 800 °C leads to a reduction in the capacity of the foam to adsorb N₂ (Figure 4). This phenomenon has also been reported by other authors,^{10,16} who suggested that the presence of ZnCl₂ induces the formation of cross-links between the carbon aggregates during carbonization, favoring the development of microporosity. However, temperatures above 500 °C can cause these cross-links to break, resulting in a shrinkage of the carbon structure, with the subsequent collapse of pores and the reduction of microporosity. Accordingly, the total volume of macropores increases (Table 3).

The variables studied in the following sections have been tested on foams activated at 500 °C, since this seems to be the most effective temperature for developing microporosity.

The PSD obtained for sample PZ500 by the NLDFT method (Figure 5) shows two maxima at 0.7 and 1.2 nm, but it should be noted that the minimum at around 1 nm is only an artifact introduced by modeling assumptions.¹⁹

The micropore volume calculated from the CO₂ adsorption isotherm ($V_{\text{DR},\text{CO}_2}$) only provides information about the volume of micropores smaller than 0.7 nm, as CO₂ cannot penetrate wider micropores at the relative pressure (0.03) attained at 0 °C.^{20,21} As Table 4 shows, the value obtained by CO₂ is lower than that achieved by N₂, which means that the microporosity developed in the activated foam has micropore sizes above and below 0.7 nm. Accordingly, the medium micropore sizes, calculated with the equation of Stoekli and Ballerini¹⁵ for the foams activated at 500 °C, display values of 0.6 nm for the CO₂ adsorption isotherm and 1.1 nm for the N₂ one.

As pointed out in the Experimental Section, all the foams prepared (including PZ and those heat-treated at 500 °C), were subjected to washing with HCl and water. This step plays an important role in the development of porosity, as the products

Figure 5. PSD of PZ500 calculated by the NLDFT method from the N₂ adsorption isotherm at -196 °C.

originating from the decomposition of the chemical agent during activation tend to accumulate inside the generated pores, blocking the pore entrances to N₂ molecules. Insufficient washing would then lead to pore blockage and result in pore volume underestimations. Surface characterization of foam PZ500 was carried out by SEM-EDAX analysis to test the effect of washing with room temperature water (using an ultrasonic bath) and with hot water (by Soxhlet) (in both cases, after washing with HCl). The results, presented in Figure 6, clearly

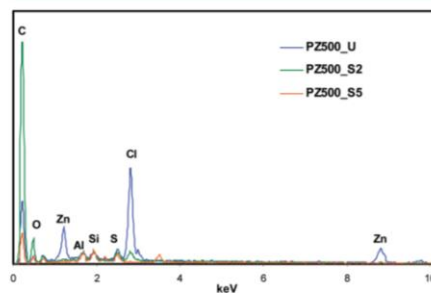


Figure 6. SEM-EDAX spectra of PZ500 after different washing procedures.

Energy & Fuels

Article

show that it is necessary to employ hot water to remove zinc salts completely. Moreover, after 5 days of Soxhlet washing, all chlorides are eliminated. Accordingly, S_{BET} increases from 290 to 663 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$.

3.2. Effect of Different Variables on the Foaming Step.

Three different parameters involved in the foaming process (the precursor coal, heating rate and initial pressure) are evaluated in this section to determine their influence on the textural properties of the resultant carbon foams.

The results listed in Table 3 show that foam FZ500 has a higher total pore volume than foam PZ500. This finding is consistent with previous studies on coal foams,⁵ and it is related to the amount of volatile matter released. Fenxi coal is a low-volatile bituminous coal (Table 1), which explains why the pressure reached inside the reactor was lower (54 bar) than in the case of Pondfork coal (94 bar). Thus, in the case of foam FZ500, the release of volatile matter is easier and condensation reactions are less favored. As a result, a better development of porosity is achieved.

Moreover, foam FZ500 displays a rather narrow macropore size distribution (determined by mercury porosimetry) and a smaller mean pore size in comparison with PZ500 (Figure 7).

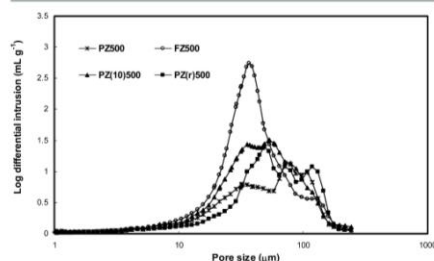


Figure 7. Pore size distribution obtained by mercury porosimetry for foams PZ500, FZ500, PZ(10)500, and PZ(r)500.

These results could also be attributed to characteristics of the precursor coal (Table 1). The low fluidity of Fenxi coal inhibits the merging of adjacent pores, thereby preventing the formation of larger pores.

When other parameters, such as initial pressure in the case of PZ(10)500 and heating rate in the case of PZ(r)500, have been modified, the pressure reached at the end of the foaming process does not differ much from that of foam PZ500 and the macroporosity texture remains unchanged.

The N_2 isotherms for these foams are presented in Figure 8. The close similarity of shape and position reveals that modification of several variables in the foaming process has had practically no effect on the N_2 uptake. Consequently, the foams present similar micropore-related parameters (Table 3).

3.3. Effect of Different Variables on the Activation Step.

The parameters evaluated in the activation process were the soaking time and Ar flow rate. As can be seen in Figure 9, these parameters do not significantly affect the width of the macropore size distribution (as determined by mercury porosimetry). However, they do lead to an increase in pore volume. Whereas the Ar flow rate promotes the formation of low-sized macropores, a prolonged soaking time results in the formation of macropores over the whole size range.

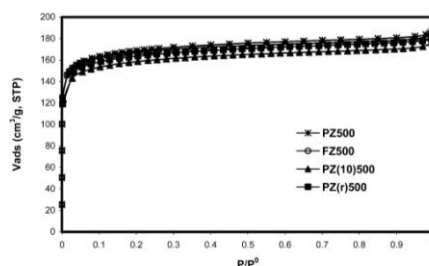


Figure 8. Nitrogen adsorption isotherms at -196 °C of foams PZ500, FZ500, PZ(10)500, and PZ(r)500.

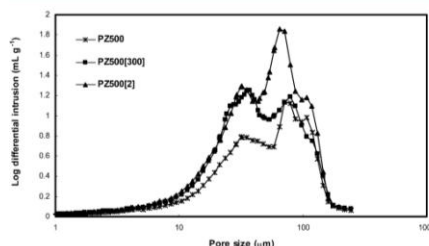


Figure 9. Pore size distribution obtained by mercury porosimetry for foams PZ500, PZ500[300], and PZ500[2].

From the results presented in Figure 10, it can be inferred that, when the Ar flow rate in the activation step is raised from

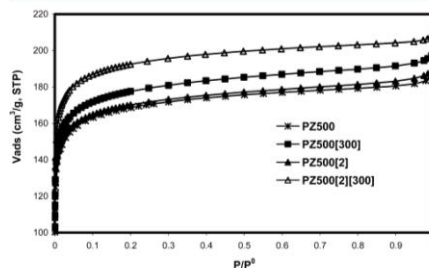


Figure 10. Nitrogen adsorption isotherms at -196 °C of foams PZ500, PZ500[300], PZ500[2], and PZ500[2][300].

100 mL min^{-1} to 300 mL min^{-1} , a slight increase in N_2 uptake occurs. This is because both the surface area and the micropore volume increase (Table 4). When activating anthracite with KOH, Linares-Solano et al.²² observed an enhancement of N_2 adsorption capacity with increasing flow rate, which led them to conclude that a more rapid elimination of the gases favors the creation of micropores.

A longer soaking time also leads to a slight increase in the amount of N_2 adsorbed. This trend has also been reported by Teng et al., who state that a minimum amount of carbonization

time must elapse for any significant development of porosity, even in conditions of high temperature.¹²

This would explain why foam PZ500[2][300], which was obtained by increasing both parameters, achieved the maximum specific surface area, S_{BET} , of $762 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, and total pore volume, V_{t} , of $0.32 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$.

3.4. Effect of Combined Activation with CO_2 . It was previously mentioned that temperatures above $600 \text{ }^\circ\text{C}$ caused a severe reduction in porosity. However, physical activation at $800 \text{ }^\circ\text{C}$ with CO_2 can be interesting, as the main effect of this treatment is the formation of new pores and the widening of already existing pores.^{10,23,24} Our objective was to prevent a reduction in porosity resulting from the increase of temperature. It should also be pointed out that physical activation in the case of nonactivated foam P500 did not produce any changes in textural properties.

The results listed in Table 4 and displayed in Figure 11 show that physical activation is not enough to prevent a shrinkage of

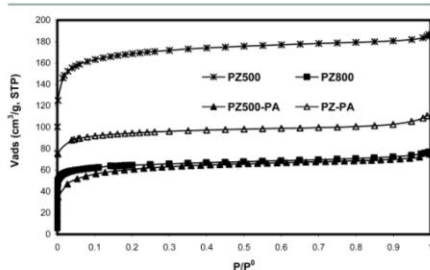


Figure 11. Nitrogen adsorption isotherms at $-196 \text{ }^\circ\text{C}$ of foams PZ500, PZ800, PZ500-PA, and PZ-PA.

carbon pores, because, as well as gasification, carbonization also takes place. For this reason, foam PZ500-PA shows similar textural parameters to foam PZ800. However when physical activation is carried out at the same time as the ZnCl_2 activation step (foam PZ-PA), the reduction in porosity is lower and the mesopore volume increases slightly, until it reaches 22%. The levels of burnoff achieved were 40.4% in the case of PZ-PA and 22.6% for PZ500-PA. This difference can be attributed to the presence of ZnCl_2 during gasification. ZnCl_2 has a boiling point of $\sim 750 \text{ }^\circ\text{C}$. Therefore, in the case of foam PZ-PA, the ZnCl_2 present in the carbon structure is removed with the thermal treatment, resulting in the creation of new pores in the carbon structure, which are able to react more readily with CO_2 .

4. CONCLUSIONS

Carbon foams with combined macro- and microporous structures were obtained by carbonization followed by chemical activation with ZnCl_2 . In the foam-producing carbonization process, carried out at 450 or $475 \text{ }^\circ\text{C}$, additional macroporosity was created compared to normal carbon foams, as a consequence of the presence of ZnCl_2 (previously blended with the precursor coal). The increase in the fluidity of the blend inside the reactor, due to ZnCl_2 being in a molten state at the foaming temperature, is thought to be responsible for the enhancement of macroporosity.

Using a coal with a lower volatile matter content as precursor favors the development of a higher porosity as a consequence

of the lower pressure achieved in the reactor. Furthermore, a lower fluidity in the precursor coal hinders the merging of pores and results in lower pore sizes.

Microporosity and the specific BET surface area are created in the chemical activation step at $500 \text{ }^\circ\text{C}$. Major micropore sizes are inside the $0.6\text{--}1.1 \text{ nm}$ range and surface areas are above $600 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ in most of the cases. A higher flow of inert gas produces an increase in micropore volume and surface area, probably due to a more rapid elimination of gases. An activation time of 2 h is also recommended to achieve a better microporosity development.

Chemical activation at $800 \text{ }^\circ\text{C}$ is less effective for developing microporosity and surface area. However, simultaneous physical activation with CO_2 improves the textural properties, although they do not reach the values attained by chemical activation at $500 \text{ }^\circ\text{C}$.

AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

*E-mail: robo@incar.csic.es. Phone: +34 985 118963. Fax: +34 985 297662.

Notes

The authors declare no competing financial interest.

ACKNOWLEDGMENTS

Financial support from the Spanish Ministry of Science and Innovation MICINN (under Project MAT2005-04658) is gratefully acknowledged. E. Rodríguez thanks MICINN for a contract to carry out this work.

REFERENCES

- (1) Ford, W. D. Method of making cellular refractory thermal insulating material. U.S. Patent No. 3 121 050, 1964.
- (2) Chen, C.; Keenel, E. B.; Stiller, A. H.; Stansberry, P. G.; Zondlo, J. W. Carbon foam derived from various precursors. *Carbon* **2006**, *44* (8), 1535–1543.
- (3) Gallego, N. C.; Klett, J. W. Carbon foams for thermal management. *Carbon* **2003**, *41* (7), 1461–1466.
- (4) Calvo, M.; García, R.; Arenillas, A.; Suárez, I.; Moineiro, S. R. Carbon foams from coals. A preliminary study. *Fuel* **2005**, *84* (17), 2184–2189.
- (5) Calvo, M.; García, R.; Moineiro, S. R. Carbon foams from different coals. *Energy Fuels* **2008**, *22* (5), 3376–3383.
- (6) Grujicic, M.; Zhao, C. L.; Biggers, S. B.; Morgan, D. R. Experimental investigation and modeling of effective thermal conductivity and its temperature dependence in a carbon-based foam. *J. Mater. Sci.* **2006**, *41* (8), 2309–2317.
- (7) Calvo, M.; Arenillas, A.; García, R.; Moineiro, S. R. Growth of carbon nanofilaments on coal foams. *Fuel* **2009**, *88* (1), 46–53.
- (8) Rodríguez, E.; Cameán, I.; García, R.; García, A. B. Boron-doped carbon foams: Graphitization and performance as anodes in lithium-ion batteries. *Electrochim. Acta* **2011**, *56* (14), 5090–5094.
- (9) Samant, P. V.; Gonçalves, F.; Freitas, M. M. A.; Pereira, M. F. R.; Figueiredo, J. L. Surface activation of a polymer based carbon. *Carbon* **2004**, *42* (7), 1321–1325.
- (10) Ahmadpour, A.; Do, D. D. The preparation of active carbons from coal by chemical and physical activation. *Carbon* **1996**, *34*, 471–479.
- (11) Lillo-Ródenas, M. A.; Cazorla-Amorós, D.; Linares-Solano, A. Understanding chemical reactions between carbons and NaOH and KOH: An insight into the chemical activation mechanism. *Carbon* **2003**, *41* (2), 267–275.
- (12) Teng, H.; Yeh, T.-S. Preparation of activated carbons from bituminous coals with zinc chloride activation. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1998**, *37* (1), 58–65.

Energy & Fuels

Article

- (13) Maldonado-Hodar, F. J.; Morales-Torres, S.; Ribeiro, F.; Silva, E. R.; Perez-Cadenas, A. F.; Carrasco-Marín, F.; Oliveira, F. A. C. Development of carbon coatings for cordierite foams: An alternative to cordierite honeycombs. *Langmuir* **2008**, *24* (7), 3267–3273.
- (14) Puziy, A. M.; Poddubnaya, O. I.; Martínez-Alonso, A.; Suárez-García, F.; Tascón, J. M. D. Synthetic carbons activated with phosphoric acid: II. Porous structure. *Carbon* **2002**, *40* (9), 1507–1519.
- (15) Stoeckli, F.; Ballerini, L. Evolution of microporosity during activation of carbon. *Fuel* **1991**, *70* (4), 557–559.
- (16) Caturla, F.; Molina-Sabio, M.; Rodríguez-Reinoso, F. Preparation of activated carbon by chemical activation with $ZnCl_2$. *Carbon* **1991**, *29* (7), 999–1007.
- (17) Rouquérol, F.; Rouquerol, J.; Sing, K. Introduction. In *Adsorption by Powders and Porous Solids*; Academic Press: London, 1999; pp 1–26.
- (18) Marsh, H.; Rodríguez-Reinoso, F. Activation Processes (Chemical). In *Activated Carbon*; Elsevier: Oxford, U.K., 2006; pp 322–365.
- (19) Olivier, J. P. Improving the models used for calculating the size distribution of micropore volume of activated carbons from adsorption data. *Carbon* **1998**, *36* (10), 1469–1472.
- (20) Cazorla-Amorós, D.; Alcañiz-Monge, J.; de la Casa-Lillo, M. A.; Linares-Solano, A. CO_2 as an adsorptive to characterize carbon molecular sieves and activated carbons. *Langmuir* **1998**, *14* (16), 4589–4596.
- (21) Villar-Rodil, S.; Denoyel, R.; Rouquerol, J.; Martínez-Alonso, A.; Tascón, J. M. D. Porous texture evolution in Nomex-derived activated carbon fibers. *J. Colloid Interface Sci.* **2002**, *252* (1), 169–176.
- (22) Lozano-Castelló, D.; Lillo-Ródenas, M. A.; Cazorla-Amorós, D.; Linares-Solano, A. Preparation of activated carbons from Spanish anthracite: I. Activation by KOH. *Carbon* **2001**, *39* (5), 741–749.
- (23) Hu, Z.; Srinivasan, M. P.; Ni, Y. Novel activation process for preparing highly microporous and mesoporous activated carbons. *Carbon* **2001**, *39* (6), 877–886.
- (24) Parra, J. B.; Sousa, J. C. d.; Pis, J. J.; Pajares, J. A.; Bansal, R. C. Effect of gasification on the porous characteristics of activated carbons from a semianthracite. *Carbon* **1995**, *33* (6), 801–807.