

ALMACENAMIENTO DE H₂ EN FIBRAS DE CARBONO ACTIVADAS Y XEROGELES OBTENIDOS POR CARBONIZACIÓN HIDROTÉRMICA

Francisco Julián Martín Jimeno ^[*], Fabián Suárez García (INCAR-CSIC) ^[**], Katia
María Argüelles Díaz ^[***]

^[*] Alumno; ^[**] Tutor; ^[***] Co-Tutor

UO204252@uniovi.es

Departamento de Energía. Universidad de Oviedo.

RESUMEN

En este trabajo se estudia la capacidad tanto de fibras de carbón preparadas a partir de aramidas, como de xerogeles grafeno-glucosa sintetizados vía carbonización hidrotérmica para el almacenamiento de H₂. También se evalúa la posibilidad de aumentar la capacidad de adsorción de H₂ de estos materiales mediante el dopaje de los mismos con metales catalizadores, como el níquel, en la búsqueda de favorecer el proceso adsorptivo-disociativo conocido por *spillover*. Los resultados obtenidos para las fibras de carbono se encuentra dentro de los valores esperados cuando se comparan con otros materiales carbonosos de porosidades similares. Por su parte, los xerogeles presentan capacidades de adsorción mayores a las esperadas teniendo en cuenta su porosidad. En cuanto al dopaje con Ni, si bien se produce un aumento en la cantidad de H₂ adsorbido en términos relativos, este aumento no compensa el incremento en peso de la muestra por la carga de metal.

ABSTRACT

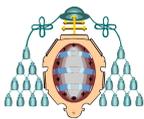
In this work, we studied the H₂ storage capacity of two types of carbon materials: carbon fibers prepared from aramides and graphene-glucose xerogels synthesized by hydrothermal carbonization.. Additionally, the possibility of increase their H₂ adsorption capacity through spillover by doping the carbon materials with

metals, such as nickel, was also evaluated. The H₂ adsorption capacities obtained for the carbon fibers are into the expected ones comparing with other carbon materials with similar porosity. On the other hand, xerogels have higher adsorption capacities than expected taking into account their porosity development. Finally, samples doped with Ni present an increase in the amount of H₂ adsorbed on the base of the carbon material, but this increase doesn't compensate the increment of weight of the sample by the metal loading.

1. INTRODUCCIÓN

La búsqueda de nuevas fuentes de energía así como su almacenamiento se han convertido, en las últimas décadas, en uno de los campos de investigación prioritarios a nivel internacional. Dentro de este amplio campo, dos tecnologías han cobrado una especial relevancia en el almacenamiento de energía: los dispositivos electroquímicos y los de almacenamiento de gases combustibles (H₂, CH₄) ^[1].

En este sentido, se pueden ver como han ido evolucionando los objetivos del Departamento de Energía de los EEUU (DOE) con respecto a las especificaciones demandadas para los sistemas de almacenamiento de hidrógeno en vehículos. Si bien, hay que tener en cuenta que estos objetivos están más ligados a las expectativas del consumidor que a una realidad de la tecnología



actual. Originalmente, estos objetivos DOE surgieron para sentar una base de comparación entre los actuales vehículos avanzados de gasolina y los "prototipos" que se iban realizando de automóviles propulsados por pilas de combustible [2]. Con la investigación realizada y los avances tecnológicos, relativos a la producción de distintos vehículos de pila de combustible, se han ido modificando y readaptando los objetivos establecidos por el DOE para los años venideros.

Tabla 1. Valores de distintos datos técnicos recogidos en los objetivos DOE.

Parámetros	Unidades	2015 (*)	2020	Objetivo Final (**)
Energía específica ("Capacidad Gravimétrica")	kWg/kg (% masa H2)	1,8 (5,5 %)	1,8 (5,5 %)	2,5 (7,5%)
Densidad energética del H2 ("Capacidad Volumetrica")	kWh/l (kg H2/L)	1,5 (0,045)	1,3 (0,040)	2,3 (0,070)
Coste de almacenamiento	\$/kWh (\$/kg H2)	2 (67)	10 (333)	8 (266)
Coste de combustible	\$/galón de gasolina equivalente	3-7	2-4	2-4
Tiempo de llenado del depósito (5kg H2)	min	2,5	3,3	2,5

(*) Valores recogidos en los objetivos DOE 2010

(**) Valores estimados para lograr una penetración significativa en el mercado de los vehículos ligeros.

Se están evaluando distintos métodos para el almacenamiento de hidrógeno, como: H₂ a alta presión, H₂ licuado, formación y descomposición de hidruros metálicos y la adsorción en sólidos porosos [3]. Todas ellas presentan sus ventajas e inconvenientes y, actualmente, ninguna cumple con todos los objetivos planteados. De entre ellas, la adsorción en sólidos es un método prometedor. Para esta aplicación se precisa de materiales que presenten porosidades adecuadas, estabilidad térmica y química, bajo precio y fácil procesabilidad. Los carbones porosos tienen un especial interés gracias a su versatilidad y a su bajo coste [4].

Como contrapartida, se encuentra el problema de conseguir una homogeneidad en la estructura y porosidad del carbón poroso convencional ya que habitualmente se obtienen a partir de materias primas de origen lignocelulósico

donde la homogeneidad de ésta es difícil de controlar. En la actualidad, se están desarrollando nuevos métodos de preparación que permiten establecer un control preciso de las propiedades finales de los carbones porosos. Entre ellas están la utilización de nuevos precursores como, por ejemplo, sólidos cristalinos; la utilización de técnicas de nanomoldeo y nuevos métodos de carbonización y activación que permiten obtener carbones de porosidad más homogénea [5-7]. Otra ventaja, en este caso, de utilizar fibras poliméricas sintéticas como precursor de carbones porosos, además de la obtención de materiales con porosidades homogéneas y distribución de tamaño estrechas [5], es que es un proceso fácilmente escalable y controlable en cuanto a requisitos de homogeneidad con amplia experiencia en el ámbito industrial.

Por otra parte, una nueva técnica de obtención de carbones porosos vía carbonización hidrotérmica, o Hydrothermal Carbonization (HTC), ha ido cobrando cada vez más relevancia dentro del ámbito científico en los últimos años. Por lo general, estos carbones (HTCs) son elaborados a partir de carbohidratos puros (glucosa, sacarosa, celulosa...) o bien a partir de biomasa lignocelulósica [8-9]. Empleando distintas estrategias de síntesis, se pueden lograr introducir micro y mesoporos en la estructura de estos carbones, así como elevadas áreas superficiales [7].

Los HTCs suelen obtenerse en forma de pequeñas partículas esféricas de tamaños micro y submicrométricos, si bien, la inclusión de agentes gelificantes u otras sustancias que actúen de agentes directores de la estructura y la morfología durante la carbonización hidrotérmica, como el óxido de grafeno (GO), da lugar a sólidos monolíticos que incorporan familias de mesoporos grandes y macroporos (además de micro y mesoporos pequeños) [10-14].

Por su parte, la inclusión de ciertos átomos metálicos en los materiales carbonosos ha demostrado un aumento de las capacidades de adsorción de hidrógeno por el método del *spillover*. Estos átomos catalizan el proceso de quimisorción del hidrógeno, disociando la molécula de H₂ y facilitando su difusión posterior hacia los centros activos del material. Un buen número de



metales (platino, paladio, cobalto, vanadio, níquel, óxido de titanio o rutenio) han demostrado su capacidad para llevar a cabo el proceso de adsorción vía spillover, entre ellos, el níquel (Ni), se presenta como una opción muy atractiva debido a su bajo precio en comparación con sus rivales. La creación de puentes de carbono entre las partículas del metal y el soporte mejora el proceso ya que la creación de estos puentes carbono-metal facilitan el transporte del átomo de hidrógeno disociado desde la partícula metálica hacia la masa del sorbente carbonoso ^[15].

En este trabajo se comparará la capacidad de adsorción de H₂ de 2 tipos de materiales carbonosos porosos: fibras de carbón activado (ACF) y xerogeles de carbón poroso, obtenidos vía carbonización hidrotérmica (HTC), así como el efecto del dopaje de estos materiales con nanopartículas de Ni.

2. MÉTODO TRABAJO

2.1. Materiales

En el presente trabajo se han realizado ensayos con dos tipos de materiales carbonosos distintos, por una parte se utilizaron fibras de carbono activadas preparadas a partir de fibras de aramidas (poliamidas aromáticas) y por otra, xerogeles de GO-Glucosa sintetizados por un tratamiento de carbonización hidrotérmica (HTC) en presencia de GO.

2.1.1. Aramidas

En cuanto a las aramidas utilizadas, se tratan de fibras de Nomex® (poli(m-fenileno isoftalamida) o PMIA) fabricadas por DuPont Asturias que fueron carbonizadas en horno horizontal a una temperatura máxima de 750 °C durante una hora, el proceso se realizó con una rampa de calentamiento de 10 °C/min y bajo condiciones de atmósfera inerte de Argón (300 ml/min, pureza mínima del 99,9990% en volumen).

Una vez carbonizadas, las fibras se reducen ligeramente de tamaño en un mortero y, posteriormente, se mezclan con KOH en polvo (relación KOH/CF: 2 y 4, en peso) y se activan a

una temperatura de 750 °C, bajo las mismas condiciones de operación descritas previamente para su carbonización.

Tras la activación, las fibras se lavaron con HCl (1 M) para neutralizar el KOH, se filtraron y, a continuación, en extractores soxhlet con agua destilada hasta que la conductividad del agua de lavado en contacto con la muestra alcanzara valores <3 µS/cm. Finalmente, se secaron a vacío durante 24 horas a 80 °C. Las fibras activadas pasarán a denominarse por NC-21 y NC-41 de acuerdo a las relaciones de activación con KOH, 2 y 4 respectivamente.

La impregnación de las fibras activadas con el nitrato de níquel (Ni(NO₃)·6H₂O, Sigma-Aldrich). Las fibras activadas se suspendieron en una disolución (10 ml) de concentración tal que equivale al 20% en masa de Ni en la muestra final. Esta disolución se lleva a un rotavapor, donde se evapora lentamente a una temperatura controlada de 20 °C.

La etapa final de reducción se lleva a cabo en un horno horizontal, a 500 °C durante un periodo de 4 horas en presencia de un flujo de H₂ (100ml/min, pureza mínima del 99,9990 % en volumen).

2.1.2. Xerogeles

Los xerogeles se sintetizaron partiendo de una disolución acuosa de 2 mg/ml de óxido de grafeno (GO), obtenido a través del método de Hummers ^[16-17], 100 mg/ml de α-D-glucosa (Sigma-Aldrich, 96% de pureza) y distintas concentraciones de Ni(NO₃)·6H₂O (Sigma-Aldrich), en un volumen total de 20 ml a los que se adiciona 0,1 ml de HNO₃ (70% en volumen). Esta disolución se introduce en un autoclave de teflon (50 ml) y se calienta hasta 200 °C, manteniéndose esta temperatura durante 16 horas. Una vez obtenido el xerogel, se lava con acetona y se seca en estufa durante 24 horas.

Una vez secados, se procede a su carbonización en horno horizontal a una temperatura máxima de 700 °C durante 0,5 horas con una rampa de 3 °C/min y bajo atmósfera inerte de nitrógeno (flujo de 150ml/min, pureza mínima del 99,9990% en volumen).



Por último, obtenido ya el material carbonizado, se procede a la reducción del óxido de níquel, bajo condiciones similares a la de las fibras anteriores: 500 °C durante 4 horas en presencia de un flujo de H₂.

2.2. Técnicas de caracterización.

Para el estudio de la textura porosa de los materiales se empleó la adsorción física de N₂ a -196 °C y de CO₂ a 0° C medidas en equipos volumétricos de la marca Quantachrome, modelos Autosorb-1 y NOVA 4200, respectivamente. Todas las muestras fueron desgasificadas a 150 °C durante 16 horas previamente a las medidas de adsorción.

A partir de las isotermas de N₂, se calculó el área superficial, S_{BET}, de acuerdo a la ecuación BET usando los datos de la isoterma de adsorción entre los rangos de presión relativa (p/p_0) de 0,01 - 0,15; el volumen total de poros (V_T) se obtiene del total de N₂ adsorbido a una $p/p_0=0,95$, asumiendo que todo el N₂ se encuentra en estado líquido en el interior de los poros del material (conforme la regla de Gurvitsch). El volumen de microporos (V_{mp}) se calcula ajustando la ecuación de Dubinin-Radushkevitch con los datos obtenidos de la curva de adsorción en un rango de presión relativa de 0,001 - 0,01. La distribución de tamaños de poro se obtiene por simulación, empleando el método Quenched Solid State Functional Theory (QSDFT) que incorpora el software del equipo Autosorb-1 de Quantachrome. Para obtener la microporosidad más estrecha de la muestra se calculó ajustando la ecuación de Dubinin-Radushkevitch con los datos obtenidos de la curva de adsorción de CO₂.

Los espectros de difracción de rayos X se realizaron con un difractómetro de rayos X modelo D5000 de Siemens, barriendo desde $2\theta=10^\circ$ hasta $2\theta=80^\circ$, con un paso de $0,1^\circ$ y con tiempo de paso de 1 s.

Las imágenes del SEM fueron tomadas con un microscopio Hitachi S4800, sin ser necesario el recubrimiento de las muestras pues presentaban la suficiente conductividad para el análisis por esta técnica.

Para el estudio de la adsorción de hidrógeno (H₂), se realizaron isotermas de adsorción a 25 °C hasta 150 bares de presión, medido en equipo volumétrico automático desarrollado por G2MTechnologies.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Materiales no dopados.

En la Figura 1, podemos ver las isotermas de adsorción de N₂ a -196 °C, correspondientes a las fibras de carbono activadas (NC-21 y NC-41). De acuerdo a la clasificación modificada de las isotermas de adsorción establecida por la IUPAC y revisada por Rouquerol et al. ^[18], la muestra NC-21 presenta una isoterma del tipo Ia, donde la mayor parte del N₂ es adsorbido a presiones relativas muy bajas. Esta isoterma es típica de muestras microporosas ($d_{\text{poro}} < 2\text{nm}$). Por otro lado, la muestra NC-41, presenta una isoterma del tipo Ib, típica de sólidos microporosos pero que también poseen microporos anchos y/o mesoporos estrechos, $d_{\text{poro}} \leq 3-4\text{nm}$. En ambas muestras no se observa la aparición de un ciclo de histéresis en la etapa de desorción, lo que indica la ausencia de mesoporos en ambas fibras de carbón activado. Todo esto puede verse más claramente en la Figura 2, donde se muestran las distribuciones de tamaños de poro para ambas fibras. La muestra NC-21 presenta una distribución más estrecha con un máximo a 0,85 nm. Por otro lado, la NC-41 dispone de una distribución más ancha con dos máximos a 0,93 nm y 2 nm. Esto indica que al aumentar la cantidad de KOH utilizado en la etapa de activación se produce un aumento en el desarrollo de la porosidad y un ensanchamiento de los poros.

Por su parte, la muestra del xerogel obtenido vía carbonización hidrotérmica (denominado como GG-C7) presenta una isoterma del tipo IV, característico de un proceso de adsorción multicapa, acompañado de un llenado completo de los mesoporos que se traduce en una histéresis de tipo H4 ^[19] en el trayecto de desorción. Esta isoterma es típica de sólidos mesoporosos. El tipo de histéresis es consecuencia del efecto "cuello de botella" que realizan los



poros más estrechos que interconectan con los mesoporos más grandes del material.

microporosidad predominante por encima de los 0,7 nm ($V_{\mu p, CO_2} < V_{\mu p, N_2}$) en los xerogeles va a ser al contrario con una mayor presencia de microporosidad estrecha ($V_{\mu p, CO_2} > V_{\mu p, N_2}$).

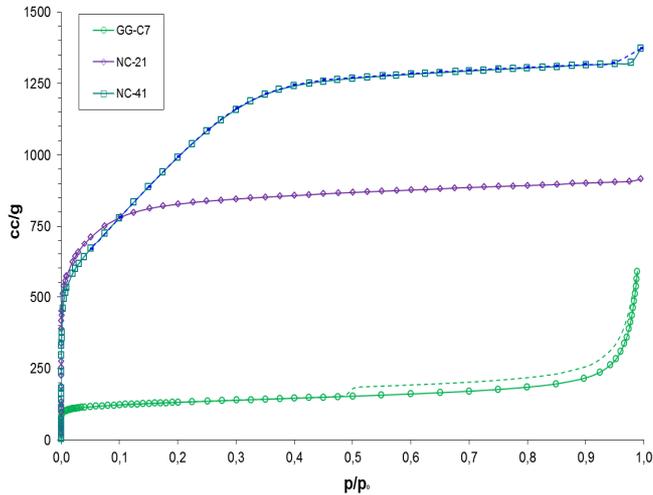


Figura 1. Comparación de las isotermas de N₂ (-196 °C) de las muestras GG-C7; NC-21 y NC-41.

En la Tabla 2 se recogen varios parámetros texturales. Como puede verse, las fibras presentan áreas superficiales especialmente elevadas, superiores a los 3000 m²/g, mientras que los xerogeles poseen valores más bajos, cercanos a los 500 m²/g. Si nos centramos en los microporos, las fibras vuelven a presentar valores superiores al xerogel, aunque con los datos obtenidos a partir de las isotermas de CO₂ se puede concluir que mientras que las fibras van a tener una

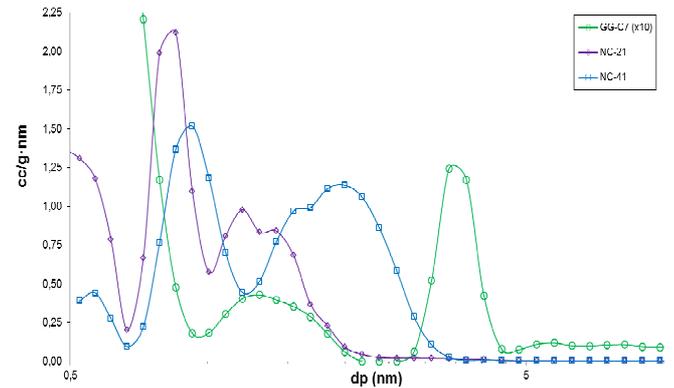
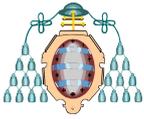


Figura 2. Distribución de los tamaños de poro de las muestras NC-21, NC-41 y GG-C7 (los valores que se muestran para la GG-C7 están multiplicados por 10), empleando el cálculo QSDFT.

En la Figura 3 se muestran las isotermas de adsorción de H₂ realizadas a 25 °C para los materiales no dopados. Comenzando con las fibras de carbono activadas, se observa como el NC-41 y el NC-21 adsorben cantidades similares de hidrógeno, distinguiéndose ligeramente entre si cuando nos encontramos a altas presiones

Tabla 2. Parámetros texturales obtenidos a partir de las isotermas de N₂ a -196 °C y CO₂ a 0°C para las muestras preparadas en este trabajo. La cantidad máxima de H₂ adsorbido está medida a 25°C y 15 MPa.

Muestra	S _{BET} (m ² /g)	V _{μp} (DR) (cm ³ /g)	V _{μp,CO₂} (DR) (cm ³ /g)	DFT			V _{p,T} (0.95Pr) (cm ³ /g)	H ₂ , máx ads (% masa)
				V _{μp} (cm ³ /g)	V _{mesop} (cm ³ /g)	V _{p,T} (cm ³ /g)		
GG-C7	477	0,18	0,22	0,15	0,39	0,54	0,41	0,58
GG-Ni21	485	0,19	-	0,16	0,10	0,26	0,28	0,44
GG-Ni41	488	0,20	-	0,19	0,10	0,28	0,30	0,34
NC-21	3083	1,09	0,69	1,23	0,07	1,30	1,40	0,85
NC-41	3319	1,13	0,60	1,29	0,62	1,92	2,04	0,89
NC-41Ni	2379	0,99	-	0,85	0,78	1,63	1,72	0,81



Este comportamiento es el esperado acorde a los datos de microporosidad, en las que ambas muestras presentan valores similares. Con los resultados que se recogen en la Tabla 2 y como se explicó a la vista de las isotermas de N_2 , el razonamiento al mayor aumento en la adsorción que experimenta la muestra NC-41 en las presiones elevadas se debe a que presenta un volumen importante de microporos grandes y mesoporos pequeños que también contribuirían a la adsorción del hidrógeno [15], mientras que en la muestra NC-21 estos son inexistentes, ver Figura 2. Por otra parte, si bien la cantidad de H_2 adsorbido por el GG-C7 es más baja que la que presentan los otros dos materiales, si se tiene en cuenta su porosidad, es relativamente alto. Así, mientras que el volumen de microporos de las fibras es más de 8 veces el volumen de microporos del xerogel (1,10 vs 0,18 cm^3 ; respectivamente), la cantidad de H_2 adsorbido es sólo 1,5 veces mayor (0,89-0,85 vs 0,58 %; respectivamente). Es cierto que la muestra GG-C7 presenta un volumen de mesoporos que la NC-21 no posee, pero estos son de mayor tamaño que los que de las fibras NC-41 (con un máximo a 5,8 nm, ver Figura 2), por lo que su contribución a la adsorción de hidrógeno en estas condiciones de presión y temperatura puede considerarse despreciable.

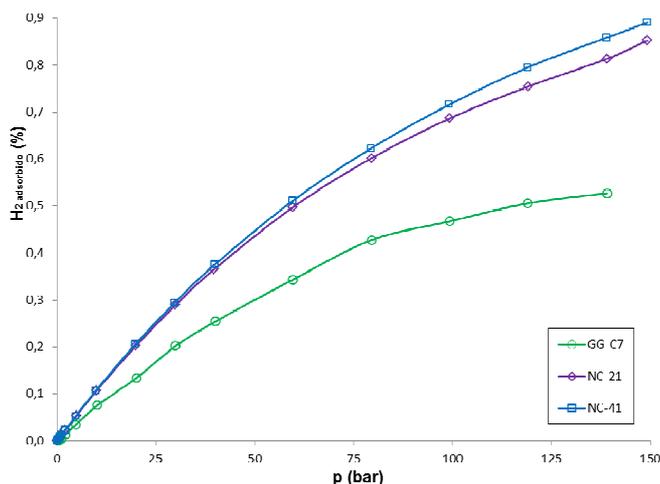


Figura 3. Comparación de las isotermas de H_2 (25 °C) de las muestras GG-C7; NC-21 y NC-41.

La explicación que cabe pensar es que el tamaño de los microporos del xerogel sea más apropiado para la adsorción del H_2 que el de las fibras de Nomex® activadas. En la bibliografía se puede encontrar que el tamaño de poro que optimiza las energías de adsorción del hidrógeno sobre el material se encuentra en torno a los 0,6-0,7 nm [15]. Como se comentó anteriormente, los xerogeles presentan una microporosidad más estrecha ($V_{\mu p, CO_2} > V_{\mu p, N_2}$) y, por tanto, más afín al hidrógeno que las fibras activadas. Este hecho explicaría la mayor adsorción relativa del xerogel frente a las fibras activadas. El buen comportamiento del xerogel se ve también reflejado comparando con otros materiales. En la Figura 4 se representa la cantidad de hidrógeno adsorbida a 10 MPa frente al volumen de microporos, para las tres muestras preparadas en este trabajo junto a los valores recopilados en la bibliografía para otros materiales de carbono porosos [20]. Como puede verse, la cantidad de hidrógeno adsorbida por el xerogel se encuentra por encima de la tendencia general obtenida para los materiales de carbono porosos, mientras que las muestras NC-21 y NC-41 muestran valores inferiores a la tendencia mostrada por el resto de materiales.

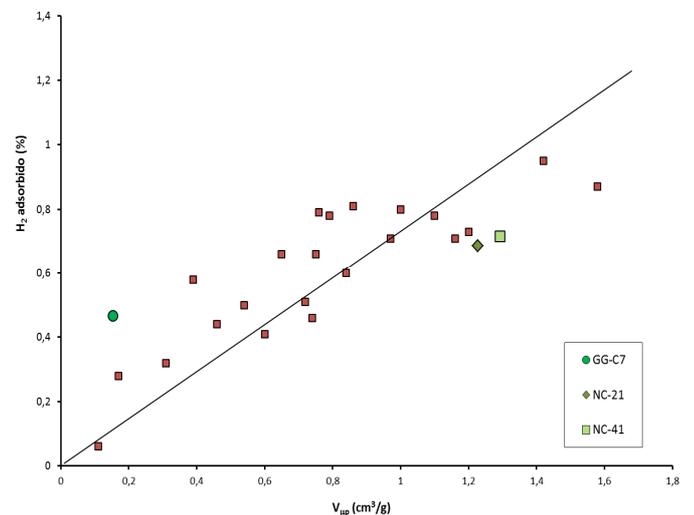
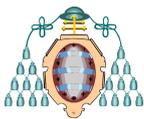


Figura 4. Recopilación de valores adsorción de H_2 de distintas muestras carbonosas para una presión de 10 MPa y 25 °C [20]. Reproducido bajo la autorización de F. Suárez-García (representados en verde, datos propios).



3.2. Materiales dopados.

Como se ha indicado anteriormente, se prepararon materiales dopados con níquel con la intención de estudiar el posible aumento de la cantidad de hidrógeno adsorbido por medio del fenómeno de *spillover* [15].

Atendiendo a los valores de H₂ adsorbido por las muestras dopadas con Ni, recogidos en la Tabla 2, se advierte que los resultados obtenidos no son especialmente positivos. En las fibras de Nomex® activadas, la muestra NC-41 dopada con aproximadamente un 25% de níquel (NC-41Ni) presenta una cantidad de hidrógeno adsorbido menor que la muestra sin dopar (ver Figura 5 y datos recogidos en la Tabla 2). En términos absolutos (esto es, por gramo total de muestra). Sin embargo, si expresamos la cantidad adsorbida en términos relativos a la masa carbonosa de la muestra NC-41Ni (descontando el peso del Ni añadido) si se observa un aumento con respecto a la NC-41 como puede verse en la Figura 5. Por lo tanto, el Ni si produce el efecto de aumentar la cantidad de hidrógeno adsorbido, sin embargo, este aumento no compensa la masa de Ni añadido.

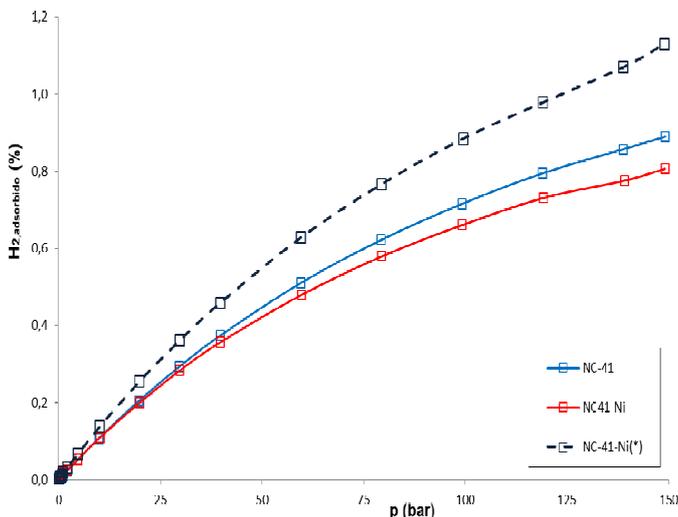


Figura 5. Isotermas de adsorción de H₂ (25 °C) de las muestras NC-41 y NC-41Ni (La isoterma representada por NC-41Ni(*) corresponde con la NC-41Ni corregida en base libre de níquel).

El que no se observe un efecto positivo más acuciado se puede deber a una mala dispersión de las partículas de Ni y a la sinterización de las mismas durante el proceso de reducción. Tal y como se puede ver en las imágenes tomadas en el microscopio electrónico (SEM), Figura 6, el níquel no se deposita sobre las fibras de un modo homogéneo y además el tamaño de las mismas es grande, por lo que se pierde actividad catalítica.

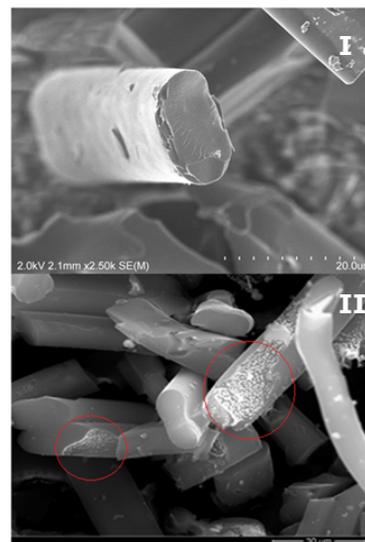


Figura 6. Fotografías obtenidas SEM: (I) detalle de una fibra de carbono activada (muestra MC-41); (II) imagen de la muestra MC-41Ni en la que se pueden apreciar las cavidades, en rojo, originadas en el proceso de reducción del Ni.

Además, se observa que el Ni cataliza la gasificación de las fibras durante el proceso de reducción. Como puede verse en dicha figura, las fibras aparecen dañadas en las zonas donde se depositó el Ni. Esto afecta a la porosidad de las fibras dopadas tal y como puede verse en la isoterma de la muestra NC-41Ni (Figura 7) y en los parámetros texturales recogidos en la Tabla 2.

Al representar la isoterma en función de la masa fibra de carbono (descontando la masa de Ni incorporado) se observa que la microporosidad de la muestra no se ve afectada (las isotermas prácticamente se superponen a presiones relativas por debajo de 0,4, sin embargo la pendiente de la isoterma aumenta a presiones por encima de ésta, lo que indica la formación de mesoporos de mayor



tamaño que hacen que aparezca un ciclo de histéresis en la etapa de desorción. Esta gasificación catalizada por el Ni es aún más acusada en la muestra NC-21-Ni en la que se produce la total destrucción de la muestra carbonosa durante la etapa de reducción.

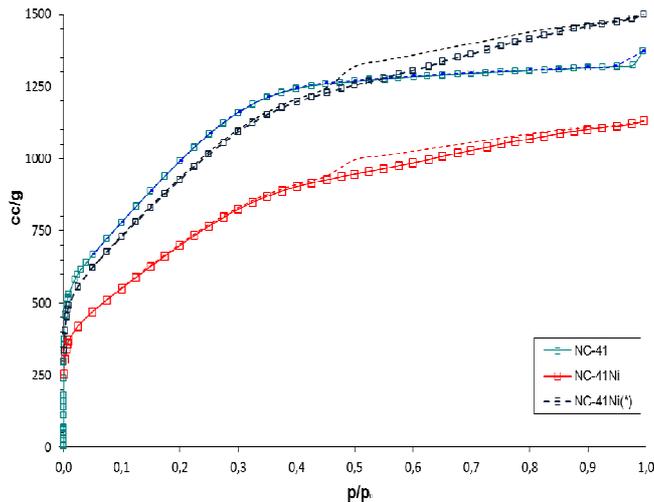


Figura 7. Comparación de las isoterma de N₂ (-196 °C) de las muestras NC-41 y NC-41Ni (La isoterma representada por NC-41Ni(*) corresponde con la NC-41Ni corregida en base libre de níquel).

En el caso de los xerogeles, el método de dopaje fue distinto y se llevó a cabo durante la etapa de síntesis de los mismos (tal y como se indica en la sección experimental) con la intención de promover la formación de "puentes" entre las partículas del metal y la superficie del xerogel a fin de mejorar el proceso de adsorción de hidrógeno. La adición del HNO₃ se vio que era necesaria para favorecer la inclusión de las partículas de níquel en la masa carbonosa, coincidiendo con lo escrito en la bibliografía [21-23], ya que cuando el proceso de síntesis se realizaba sin la adición del HNO₃ todo el Ni quedaba solubilizado en las aguas madre sin observarse retención alguna en el xerogel, obteniéndose, por tanto, un xerogel no dopado.

En la Figura 8, pueden verse algunas microfotografías obtenidas mediante microscopía electrónica de barrido de los xerogeles sin dopar. En ellos pueden verse como las láminas de

grafeno se entrecruzan unas con otras conformando la estructura monolítica del xerogel, Figura 8b. Sobre estas láminas se deposita el material carbonoso procedente de la carbonización hidrotérmica de la glucosa, Figura 8c y Figura 8d, aumentando su espesor hasta los 5-10 nm (originalmente, el espesor de una lámina del GO utilizada es en torno a 1-1,5 nm) [24]. Resulta claro que la adición del GO en la etapa de síntesis modifica notablemente el material obtenido, con una estructura totalmente diferente a la que se obtiene de realizar el tratamiento hidrotérmico de la glucosa en ausencia de GO [8-9] (Figura 8a, en la que se puede ver que se obtienen una suerte de microsferas carbonosas).

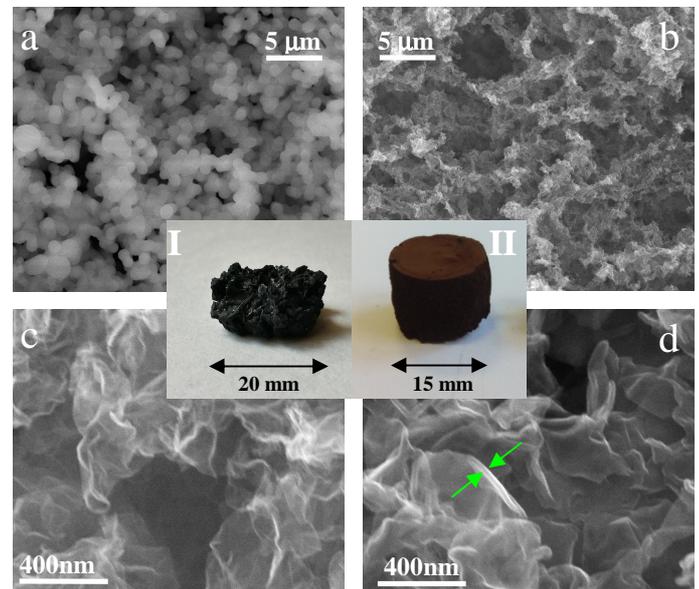


Figura 8. Imágenes del SEM [14] del xerogel GG-C7, donde pueden apreciarse las láminas de grafeno (c y d) recubiertas de material carbonoso. La imagen (b) muestra la morfología del xerogel mientras que la imagen (a) representa la estructura típica que se obtiene de la carbonización hidrotérmica de la glucosa en ausencia de GO. Las imágenes (I y II) son fotografías de los xerogeles obtenidos: (I) GG-Ni41, (II) el GG-C7; el color negro del GG-Ni41 se debe a la mayor oxidación producida por el HNO₃.

La presencia del ácido nítrico durante el tratamiento hidrotérmico produce un mayor grado de carbonización del material (comparar las fotografías I y II en la Figura 8). Así, tras la etapa de carbonización hidrotérmica la muestra GG-C7 es de color marrón/rojizo, mientras que las muestras dopadas son de color negro. Asimismo,



se produce una mayor retención de microesferas de carbón sobre el xerogel procedentes de la glucosa que no recubrió las láminas de grafeno (comparar la Figura 8 y la Figura 9).

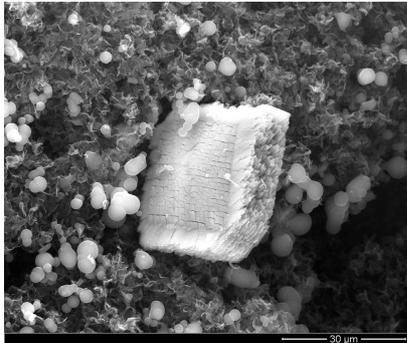


Figura 9. Imagen del SEM de una macropartícula de níquel de la muestra GG-Ni21.

Un hecho que resulta especialmente interesante es que el níquel que se introduce en los xerogeles ya se encuentra prácticamente como níquel metálico y no como alguna de las formas oxidadas tras la etapa de carbonización hidrotérmica. Como puede verse en la Figura 10, tras el proceso de HTC las muestras de xerogel dopadas ya muestran los picos de difracción de rayos X correspondientes a Ni metálico ($2\theta = 44,57; 51,81$ y $76,41^\circ$).

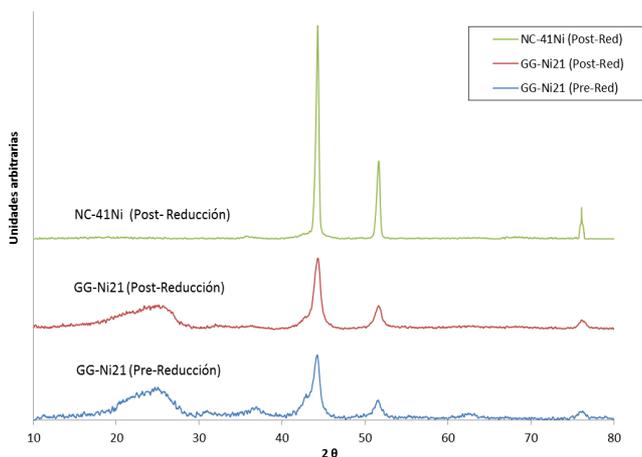


Figura 10. Espectros de difracción de Rayos X de las muestras GG-Ni21 (antes y después de la etapa de reducción) y NC-41 (después de la reducción). Los picos relativos al Ni metálico se producen a $2\theta = 44,57; 51,81$ y $76,41^\circ$.

Observando los valores de la cantidad máxima de hidrógeno adsorbido recogidos en la Tabla 2 y a la vista de las isotermas de adsorción de H_2 la Figura 119, vemos que tampoco se logra un aumento de la capacidad de adsorción de los xerogeles que incorporan el níquel, denominadas como GG-Ni21 y GG-Ni41 para la sintetizada con una relación 2:1 y 4:1 respectivamente de Glucosa: $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, con respecto a la muestra GG-C7. Esto se debe en gran medida a que se produce una muy mala dispersión del níquel sobre el xerogel, aglutinándose en lugares concretos en forma de grandes partículas de varios micrómetros de tamaño. En la Figura 10 se muestra un ejemplo de una de las partículas de Ni que se forman.

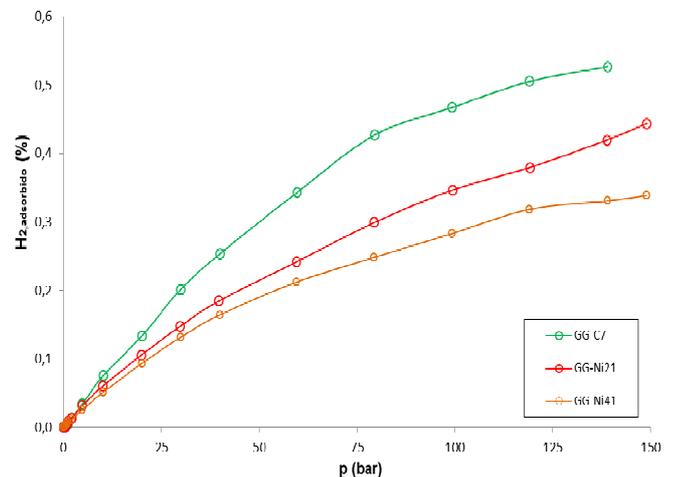


Figura 11. Isotermas de H_2 (25°C) de las muestras GG-C7, GG-Ni21 y GG-Ni41.

La preparación de los xerogeles en presencia de Ni modifica las propiedades texturales de las muestras. Las muestras dopadas (GG-Ni21 y GG-Ni41) presentan una disminución notable del volumen de mesoporos y un ligero incremento del volumen de microporos, con respecto a los valores de la muestra GG-C7 (Tabla 2). El descenso de los mesoporos no se puede atribuir a una obstrucción parcial de estos por el níquel, ya que como se puede ver en la Figura 9, el tamaño de las partículas de metal obtenidas es varios órdenes de magnitud superior al tamaño de los poros. Más bien, estos cambios de los parámetros estructurales podrían deberse al hecho del empleo del HNO_3 durante la etapa de síntesis de los xerogeles GG-Ni21 y GG-Ni41. Teniendo en



cuenta el incremento en el volumen de microporos, cabría esperar que las muestras dopadas presentaran un ligero aumento de la cantidad de H_2 adsorbido. Sin embargo, al igual que para las fibras de carbón activadas, el incremento en el peso que se produce por la incorporación del Ni no compensa el aumento de la capacidad de adsorción (Tabla 2).

4. CONCLUSIONES

Se ha realizado la preparación de dos tipos de materiales carbonosos porosos: fibras de carbón activadas derivadas del polímero Nomex® y xerogeles de GO-Glucosa sintetizados por carbonización hidrotérmica. En las fibras, la relación KOH/PMIA es determinante en la porosidad desarrollada. Al aumentar la cantidad de KOH se produce un aumento en todos los parámetros texturales a la vez que se aumenta el tamaño de los poros y se ensancha la distribución de los mismos. En el caso de los xerogeles, la adición del GO en la etapa de carbonización hidrotérmica es el responsable de gelificar el material, obteniéndose una estructura de láminas de grafeno entrecruzadas sobre las que se va depositando el material carbonoso procedente de la carbonización hidrotérmica de la glucosa. Sin la presencia del GO se obtendría un material en forma de microesferas de carbón.

La capacidad de adsorción de hidrógeno está relacionada con el volumen de microporos de las muestras. Las mayores capacidades se obtienen para las fibras de carbón activadas, presentando valores de casi 0,9 % en peso a 15 MPa. Comparativamente, los xerogeles presentan capacidades de adsorción superiores a las correspondientes a su volumen de microporos, debido a que poseen elevados volúmenes de microporos estrechos.

El dopaje de los de los materiales con níquel mejora la capacidad de adsorción pero este ligero aumento en la cantidad de hidrógeno adsorbido no compensa el aumento en peso de los carbones por la adición del Ni y en términos absolutos (masa de carbón + Ni) las muestras dopadas adsorben menos H_2 que las no dopadas. Esto puede ser debido a que no se consiguió, por ninguno de los métodos estudiados, una correcta

dispersión del metal sobre la superficie de los materiales y en el caso de las fibras de carbono, además se produjo una gasificación parcial de las mismas. El trabajo futuro se centrará en explorar nuevos métodos de síntesis que permitan una mayor dispersión del níquel, así como la utilización de otros metales.

5. NOMENCLATURA

HTC: *Hydrothermal Carbonization* / Carbonización Hidrotérmica.

GO: Óxido de grafeno.

PMIA: poli(m-fenileno isoftalamida).

CF= *Carbon Fibers* / Fibras de Carbón

ACF: *Activated Carbon Fibers* / Fibras de Carbón Activado.

NC-21: Fibras de carbon activado, carbonizadas y activadas a 750 °C, con una relación KOH/CF = 2

NC-41: Fibras de carbon activado, carbonizadas y activadas a 750 °C, con una relación KOH/CF = 4

NC-41Ni: Muestra NC-41 a la que se le añadió un 25% de Ni por impregnación en Rotavapor.

NC-41Ni(*): Muestra NC-41Ni expresada en base libre de níquel.

GG-C7: xerogel GO-Glucosa sintetizado vía HTC y carbonizado a 700 °C.

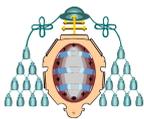
GG-Ni21: xerogel GO-Glucosa sintetizado vía HTC, con una relación inicial Glucosa:Ni(NO₃)₂·6H₂O = 2

GG-Ni41: xerogel GO-Glucosa sintetizado vía HTC, con una relación inicial Glucosa:Ni(NO₃)₂·6H₂O = 4

$V_{\mu p}$: volumen de microporos calculados a partir de las isothermas de N₂.

V_{mesop} : volumen de mesoporos calculados a partir de las isothermas de N₂.

$V_{p,T}$: volumen total de poros calculados a partir de las isothermas de N₂.



$V_{\mu\text{p}, \text{CO}_2}$: volumen de microporos calculados a partir de las isothermas de CO_2 .

DR: (ecuación de) Dubinin-Radushkevitch para el cálculo del volumen de microporos.

QSDF: *Quenched Solid Density Functional Theory*; modelo de cálculo para la resolución de la ecuación Schrödinger que permite obtener la distribución de tamaños de poros a partir de los datos de la isoterma de N_2 .

SEM: *Scanning Electron Microscope* / Microscopía Electrónica de Barrido.

IUPAC: *International Union of Pure and Applied Chemistry* / Unión Internacional de Química Pura y Aplicada.

6. AGRADECIMIENTOS

Mi agradecimiento más sincero al Dr. Fabián Suárez García por el tiempo empleado en tutelar, corregir y enseñarme todo lo necesario para la realización del trabajo de laboratorio así como en la redacción de este artículo; también a los compañeros del grupo de investigación, en especial a la Dra. Laura Guardia, por estar siempre dispuestos a echar una mano.

7. REFERENCIAS

[1] Energy Storage on Ultrahigh Surface Area Activated Carbon Fibers Derived from PMIA; *ChemSusChem* 2013, 6, 1406-1413.

[2] Targets for Onboard Hydrogen Storage Systems for Light-Duty Vehicles, DOE 2009.

[3] Hydrogen: the future energy carrier. *Philosophical Transactions of the Royal Society a-Mathematical Physical and Engineering Sciences* 2010;368(1923):3329-42.

[4] Tuneable porous carbonaceous materials from renewable resources; *Chemical Society Review*, 2009, 38, 3401-3418.

[5] Activated Carbon Materials of Uniform Porosity from Polyaramid Fibers; *Chemical Materials*, 2005, 17, 5893-5908.

[6] Exotemplating to Create High-Surface-Area Inorganic Materials. *Angew Chem Int Ed* 2003;42(31):3604-22.

[7] Chemistry and materials options of sustainable carbon materials made by hydrothermal carbonization; *Chemical Society Review* 2010; 39(1):103-116.

[8] Hydrothermal carbon from biomass: a comparison of the local structure from poly- to monosaccharides and pentoses/hexoses; *Green Chemical*, 2008; 10(11):1204-1212.

[9] Black perspectives for a green future: hydrothermal carbons for environment protection and energy storage; *Energy Environ. Sci.*, 2012, 5, 6796-6822.

[10] The chemistry of graphene oxide; *Chemical Society Review*, 2010; 39(1):228-240.

[11] Graphene oxide dispersions in organic solvents; *Langmuir*, 2008; 24(19):10560-15064.

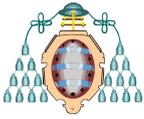
[12] Design of advanced porous graphene materials: from graphene nanomesh to 3D architectures; *Nanoscale* 2014; 6(4):1922-1945.

[13] Self-Assembled Graphene Hydrogel via a One-Step Hydrothermal Process; *ACS Nano* 2010; 4(7):4324-4330.

[14] Activated carbon xerogels with a cellular morphology derived from hydrothermally carbonized glucose-graphene oxide hybrids and their performance towards CO_2 and dye adsorption; *Carbon*, 2015, 81, 137-147.

[15] Hydrogen storage on carbon-based adsorbents and storage at ambient temperature by hydrogen spillover; *Catalysis Review*, 52:4, 411-461

[16] Preparation of graphitic oxide. *J Am Chem Soc* 1958;80(6):1339.



[17] Atomic force and scanning tunnelling microscopy imaging of graphene nanosheets derived from graphite oxide. *Langmuir* 2009;25(10):5957–68.

[18] Adsorption by Powders and Porous Solids. Principles, Methodology and Applications; Françoise Rouquerol et al.; ACADEMIC PRES (1999).

[19] Reporting physisorption data for gas/solid systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity; Pure & Appl. Chem., Vol. 57, No. 4, pp. 603–619, 1985.

[20] Advances in hydrogen storage in carbon materials,” in Renewable Hydrogen Technologies: Production, Purification, Storage, Applications and Safety, eds L. M. Gandía, G. Arzamendi, and P. M. Diéguez (Amsterdam: Elsevier BV), 269–291.

[21] Investigation of factors affecting adsorption of transition metals on oxidized carbon nanotubes; *Journal of Hazardous Materials* 167 (2009) 357–365.

[22] Synthetic carbons activated with phosphoric acid I. Surface chemistry and ion binding properties; *Carbon* 40 (2002) 1493 – 1505.

[23] Activated Carbon Surface Oxidation by HNO_3 and H_2O_2 : Effect on the Removal of Nickel (II) from Aqueous Solutio.; *Rev.Colomb.Quim.*, Bogotá , v. 40, n. 3, Dec. 2011.

[24] Determining the thickness of chemically modified graphenes by scanning probe microscopy. *Carbon* 2010; 48(9):2657–60.