

Aplicaciones energéticas de los materiales laminares

Energy applications of layered materials

C. Rubio^a, J. Coronas^a

^a Dpto. de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente, Instituto de Nanociencia de Aragón. Universidad de Zaragoza, 50018 Zaragoza.

Abstract

Layered materials, as layered silicates or transition metal chalcogenides, because of their structure consisting of sheets and multiple configurations of their derivatives (sometimes as swollen, pillared and delaminated materials) open a wide range of applications in the field of energy such as the fabrication of mixed matrix membranes for hydrogen purification and storage and hydrogen generation.

Resumen

Los materiales laminares, como los silicatos laminares o calcogenuros metálicos, debido a su estructura formada por capas y sus múltiples configuraciones (a veces como materiales expandidos, pilareados y deslaminados) a las que pueden dar lugar abren un amplio abanico de aplicaciones en el campo de la energía como pueden ser la fabricación de membranas mixtas poliméricas para purificación de hidrógeno y el almacenamiento y generación de hidrógeno.

1. Introducción

Un material laminar es aquel que posee una estructura en capas, generalmente cargadas negativamente con cationes de compensación interlaminares y cuya coordinación de los elementos suele ser tetraédrica u octaédrica. Dentro de los materiales laminares, existen muchas familias como los materiales de silicio y los calcogenuros metálicos, aunque existen otras como fosfatos de circonio, hidróxidos dobles, etc.

Las arcillas laminares son generalmente silicatos de aluminio y magnesio hidratados que están formados por láminas unidas entre sí y formadas por capas tetraédricas (T) y octaédricas (O) dando lugar su superposición a múltiples configuraciones. Por su parte, la estructura de los silicatos es similar a la de las arcillas pero formada únicamente por la superposición de láminas de tetraedros [SiO₄]. Existen silicatos porosos de naturaleza zeolítica que poseen características laminares, su estructura está formada por la combinación de tetraedros de Si y Al que conforman la estructura de las zeolitas, confiriéndole porosidad y una elevada superficie específica. Además, los silicatos laminares sin aluminio en su estructura amplían el grupo de los silicatos, ofreciéndose como una alternativa muy interesante a las diferentes formas de sílice. Entre estos últimos, encontramos los materiales microporosos tipo OPT (Octahedral-Pentahedral-Tetrahedral) [1] que poseen una estructura cristalina constituida por unidades tetraédricas de TO₄ (T= Si, Ge) y poliedros MO_n (n= 5, 6), (M= Sn, Ti, Zr, V, Nb). Entre los estañosilicatos OPT destacan los laminares Sn-L [2] y UZAR-S3 [3] y en los titanosilicatos OPT el ETS-4 [4] y el JDF-L1 [5]. Las capas de este último están formadas por anillos de seis miembros a lo largo de la dirección cristalográfica [001] constituidos

por dos pirámides de base cuadrada y dos pares de tetraedros. Estos anillos o poros de 6 miembros permitirían únicamente el paso de moléculas muy pequeñas, como por ejemplo la de hidrógeno, lo que haría posible, en la forma adecuada, su separación de otros gases.

Los calcogenuros metálicos consisten en capas hexagonales de átomos metálicos (Mo, W, Nb, Ta, Re o V) entrelazadas con dos capas de átomos calcógenos (S, Se y Te). La multitud de calcogenuros metálicos debido al amplio número de estos metales unido a la posibilidad de obtener capas únicas o unas pocas capas, hacen que las características de estos materiales varíen permitiendo encontrar el más adecuado según la aplicación a desarrollar.

Algunas de las aplicaciones energéticas de estos materiales son el almacenamiento o generación de hidrógeno, el almacenamiento de energía, la conversión de energía solar o la fabricación de membranas mixtas poliméricas con las que gracias al tamaño de poro se puede aumentar la selectividad en la separación de gases como el hidrógeno.

2. Silicatos laminares

En esta parte dedicada a los silicatos laminares y materiales OPT se exponen las membranas mixtas poliméricas (MMMs) empleadas para la purificación de hidrógeno y el almacenamiento de hidrógeno.

En los últimos años está aumentando el empleo de membranas para la purificación de hidrógeno debido a sus múltiples ventajas como la mejora en la eficiencia energética con respecto a procesos clásicos o a su simplicidad de operación. En las membranas mixtas poliméricas se dispersa homogéneamente un porcentaje de material poroso, generalmente para mejorar el binomio permeabilidad-selectividad con respecto a una membrana polimérica pura obteniendo mejores prestaciones sin elevar en exceso el coste de la membrana. Este material poroso que actúa como carga debe reunir una serie de propiedades deseables [6], como tener una estructura porosa ordenada, una composición química compatible con el polímero, un tamaño nanométrico o cercano y que sea micro o mesoporoso para de esta manera aumentar la selectividad en la separación de gases y mejorar por tanto el rendimiento de la membrana. Debido a la dificultad de reunir estas propiedades en un mismo material, si bien los laminares cumplen muchas de estas, se está investigando en el uso de dos cargas de naturaleza química y geometría distinta para conseguir una sinergia.

El titanosilicato laminar JDF-L1, debido a su estructura laminar (Figura 1a), presenta unas buenas características para ser empleado como carga en MMMs. Una de las características de este material laminar es que se puede hinchar intercalando moléculas huésped de relativo gran tamaño (comparado con el de los cationes inorgánicos

de compensación) para separar las láminas y posteriormente deslaminar obteniendo un material con una alta relación superficie externa/espesor. Castarlenas y cols. [7] emplearon JDF-L1 hinchado para realizar MMM con polisulfona realizando la incorporación del material directamente sobre polisulfona fundida, esto favoreció la intercalación del polímero entre las capas de JDF-L1 hinchado evitando de esta manera el uso de disolventes orgánicos y obteniendo un compuesto (composite) con mejores propiedades mecánicas y de barrera. Se realizó la separación de una mezcla gaseosa de hidrógeno/metano observando cómo al aumentar el porcentaje de JDF-L1 aumentaba la selectividad, pasando de una selectividad de 60 para el polímero puro hasta 130 en el caso de emplear un 8% de carga. En cuanto al JDF-L1 deslaminado o UZAR-S1 [8], este se ha empleado como carga en la fabricación de MMMs [8] de polisulfona (UDEL®) con UZAR-S1 al 4 % en peso y ensayos de separación de H_2/CH_4 . Mientras que la permeabilidad de H_2 descendió ligeramente, la selectividad H_2/CH_4 aumentó de 59 de la polisulfona pura hasta 69 de la membrana con UZAR-S1. Otro proceso que se puede realizar sobre el JDF-L1 es el de desagregación: las láminas se cargan negativamente y mediante repulsión electrostática se repelen, obteniéndose láminas individuales de JDF-L1 con las características del material de partida. Con este material se han realizado MMMs de copoliimida 6FDA-4MPD/6FDA-DABA [9, 10] cuya ventaja sobre UZAR-S1 es una mejor orientación de las láminas dentro del polímero sin perjudicar en exceso la permeabilidad ya que las láminas de JDF-L1 tienen tan solo espesores del orden de 100 nm. Se observó cómo las permeabilidades de H_2 y CH_4 disminuyeron con la carga de JDF-L1 y cómo aumentó la selectividad H_2/CH_4 siendo más importante este aumento en las membranas en las que se consiguió una orientación de las láminas de manera perpendicular al flujo del gas. Debido a la importancia que tiene la orientación de las partículas en la membrana, se realizó otro trabajo empleando dos cargas diferentes: esferas de MCM-41 y láminas JDF-L1. En este caso se buscó conseguir una sinergia entre el aumento de permeabilidad que producen las esferas de la sílice mesoporosa ordenada tipo MCM-41 con poros de

2-3 nm y el aumento de selectividad a hidrógeno del JDF-L1 (por sus poros de unos 0,3 nm) al mismo tiempo que el JDF-L1 ayuda a dispersar de manera homogénea las esferas de MCM-41. Se observó que con tan sólo un 2% en peso de JDF-L1 se consigue una distribución homogénea de las esferas a lo largo de todo el espesor de la membrana aumentando la selectividad del H_2 con respecto al CH_4 conforme aumenta la proporción de MCM-41 con un punto óptimo correspondiente al 8% de MCM-41 y 4 % JDF-L1.

Otro campo dentro de la energía en que se está trabajando en la actualidad es en la búsqueda de alternativas para almacenar hidrógeno, y es que el almacenamiento convencional en su forma molecular es complejo y caro debido a la necesidad de emplear altas presiones o a las bajas temperaturas que hay que mantener si se quiere hacer en fase líquida. Esto ha provocado un enorme esfuerzo en el desarrollo de materiales capaces de adsorberlo/almacenarlo y de técnicas lo suficientemente eficientes que permitan su uso tanto en aplicaciones estacionarias como móviles. Entre los nuevos materiales con una alta capacidad de adsorción de H_2 destacan los hidruros metálicos, los carbones activos y los MOFs aunque los materiales laminares también tienen cabida como es el caso del estañosilicato laminar exfoliado UZAR-S4 [3]. En este estudio además se comprobó la importancia del proceso de exfoliación ya que el material sin exfoliar, UZAR-S3, apenas adsorbía un 0,5% en peso de hidrógeno mientras que UZAR-S4, ya exfoliado, almacenaba hasta un 4,2% en peso de hidrógeno. Si bien, este valor de adsorción en peso de hidrógeno no es de los más altos reportados hasta el momento, la principal ventaja de UZAR-S4 es que posee una alta densidad, dando lugar a una capacidad máxima de almacenamiento de H_2 de 26,2 g/L, ya comparable con otros materiales.

3. Calcogenuros metálicos

En los calcogenuros metálicos, los enlaces M-X son covalentes mientras que los enlaces entre las capas del calcógeno son enlaces débiles de tipo Van der Waals, de ahí su relativa facilidad a exfoliarse. Los calcógenos metálicos presentan una química muy versátil, lo que origina un área de investigación muy interesante por su relativa sencillez de

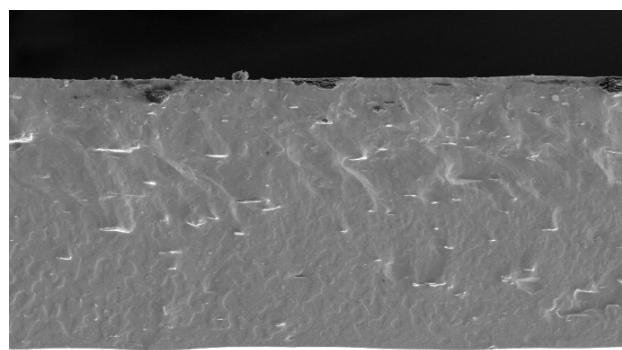
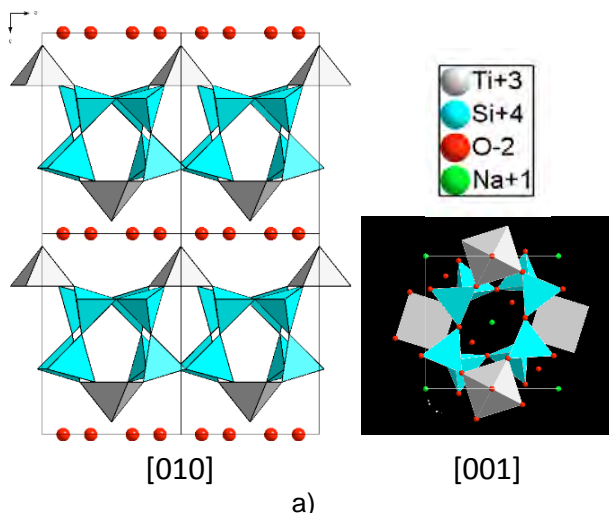


Figura 1. a) Estructura de JDF-L1 obtenida con el software Diamond 3.2 empleando datos cristalográficos de Robert y cols. [11]; b) Imagen SEM de un corte transversal de una membrana mixta polimérica con JDF-L1

Figure 1. a) Structure of JDF-L1 made with Diamond 3.2 using data reported by Roberts et al [11]; b) SEM image of the cross-section of a MMM containing JDF-L1 sheets

obtención. Debido a sus buenas propiedades electrónicas, magnéticas y electroquímicas, tienen un amplio abanico de aplicaciones como la catálisis, el almacenamiento de energía, sensores o la electrónica. En su aplicación a la generación de hidrógeno, Jaramillo y cols. [12] estudiaron los centros activos del sulfuro de molibdeno del que depositaron nanopartículas de diferentes tamaños sobre oro (111) para estudiar la influencia del tamaño y su cobertura sobre el rendimiento de la reacción HER (Reacción de Evolución del Hidrógeno). No se observó una correlación con la cobertura, pero sí con el tamaño, obteniendo un mayor rendimiento con las partículas que mostraban una mayor longitud de arista en relación a su área. En cuanto a su comportamiento con respecto a la energía intercambiada se vio que seguía la tendencia de los metales puros. Una segunda aplicación de los calcogenuros metálicos es el almacenamiento de energía debido a que el espaciado interlaminar de estos materiales da lugar a un entorno muy favorable para albergar moléculas huésped como puedan ser los cationes de litio. Es por ello que se ha investigado mucho sobre los sulfuros de molibdeno y de wolframio como materiales para baterías de litio debido a la facilidad que tienen de albergar cationes litio intercalados entre sus capas. Como contrapartida presentan la desventaja de que presentan un bajo potencial y baja densidad de energía, por lo que su uso como cátodos se encuentra limitado. No obstante, como ánodos si hablamos de las láminas exfoliadas estas presentan una gran estabilidad ya que además pueden adaptarse a cambios en la estructura gracias a que su apilamiento no es rígido. Chang y cols. [13] realizaron compuestos de sulfuro de molibdeno con grafeno con una relación molar 1 a 2 de molibdeno a carbono. Estos compuestos mostraron una capacidad específica muy alta, de 1100 mAh/g con una corriente eléctrica de 100 mA/g y además una muy buena estabilidad con los ciclos. Esta mejoría se debe al efecto sinérgico de las láminas de grafeno y sulfuro de molibdeno logrando una estructura muy robusta. En cuanto al uso de calcogenuros en conversión de energía solar, presentan ventajas importantes: un menor coste debido a la abundancia relativamente alta que hay en la Tierra, sus bandgaps directos se encuentran en el intervalo visible y que por su intrínseca flexibilidad estos materiales permitirían construir celdas solares flexibles. Además, las múltiples configuraciones que pueden realizarse, bien variando el número de capas o bien intercalando iones metálicos o moléculas orgánicas, permitirían ajustar las bandas según las necesidades.

4. Conclusiones

Dentro del campo de la energía, los materiales laminares tienen un gran potencial de aplicación relativo a su uso como carga que puede mejorar la permeabilidad y la selectividad en membranas mixtas poliméricas, y con materiales laminares dedicados a la purificación de H₂ con buenos resultados. De hecho existen también materiales laminares tipo OPT (UZAR-S4) con una buena adsorción de H₂ y los calcogenuros metálicos muestran gran versatilidad en aplicaciones como la generación de hidrógeno, el almacenamiento de energía y la conversión de energía solar.

5. Agradecimientos

Los autores desean agradecer el apoyo económico del Ministerio de Economía y Competitividad a través de los proyectos : MAT2007-61028, MAT2010-15870 y MAT2013-40556-R, además al Fondo Europeo de Desarrollo Regional (FEDER), Gobierno de Aragón (DGA) y al Fondo Social (ESF).

6. Referencias

- [1] Rocha J, Lin Z. Micro- mixed octahedral-pentahedral-tetrahedral framework silicates. *Rev Mineral Geochem* 2005; 57:173-201.
- [2] Corcoran EW, Vaughan DEW. Hydrothermal synthesis of mixed octahedral-tetrahedral oxides - Synthesis and characterization of sodium stannosilicates. *Solid State Ionics* 1989; 32-3:423-429.
- [3] Rubio C, Murillo B, Casado-Coterillo C, Mayoral Á, Téllez C, Coronas J, Berenguer-Murcia Á, Cazorla-Amorós D. Development of exfoliated layered stannosilicate for hydrogen adsorption. *Int J Hydrogen Energy* 2014; 39:13180-13188.
- [4] Philippou A, Anderson MW. Structural investigation of ETS-4. *Zeolites* 1996; 16:98-107.
- [5] Rubio C, Casado C, Uriel S, Tellez C, Coronas J. Seeded synthesis of layered titanosilicate JDF-L1. *Mater Lett* 2009; 63:113-115.
- [6] Rubio C, Zornoza B, Gorgojo P, Téllez C, Coronas J. Separation of H₂ and CO₂ Containing Mixtures with Mixed Matrix Membranes Based on Layered Materials *Curr Org Chem* 2015; 18:2351-2363.
- [7] Castarlenas S, Gorgojo P, Casado-Coterillo C, Masheshwari S, Tsapatsis M, Tellez C, Coronas J. Melt Compounding of Swollen Titanosilicate JDF-L1 with Polysulfone To Obtain Mixed Matrix Membranes for H-2/CH4 Separation. *Ind Eng Chem Res* 2013; 52:1901-1907.
- [8] Rubio C, Casado C, Gorgojo P, Etayo F, Uriel S, Tellez C, Coronas J. Exfoliated Titanosilicate Material UZAR-S1 Obtained from JDF-L1. *Eur J Inorg Chem* 2010; 2010:159-163.
- [9] Galve A, Sieffert D, Staudt C, Ferrando M, Guell C, Tellez C, Coronas J. Combination of ordered mesoporous silica MCM-41 and layered titanosilicate JDF-L1 fillers for 6FDA-based copolyimide mixed matrix membranes. *J Membr Sci* 2013; 431:163-170.
- [10] Galve A, Sieffert D, Vispe E, Tellez C, Coronas J, Staudt C. Copolyimide mixed matrix membranes with oriented microporous titanosilicate JDF-L1 sheet particles. *J Membr Sci* 2011; 370:131-140.
- [11] Roberts MA, Sankar G, Thomas JM, Jones RH, Du H, Chen J, Pang W, Xu R. Synthesis and structure of a layered titanosilicate catalyst with five-coordinate titanium. *Nature* 1996; 381:401-404.
- [12] Jaramillo TF, Jørgensen KP, Bonde J, Nielsen JH, Horch S, Chorkendorff I. Identification of Active Edge Sites for Electrochemical H₂ Evolution from MoS₂ Nanocatalysts. *Science* 2007; 317:100-102.
- [13] Chang K, Chen W. I-Cysteine-Assisted Synthesis of Layered MoS₂/Graphene Composites with Excellent Electrochemical Performances for Lithium Ion Batteries. *ACS Nano* 2011; 5:4720-4728.