

El grafeno en el CIEMAT

Proyectos y aplicaciones

J. Cárabe López

Unidad de Energía Solar Fotovoltaica - Departamento de Energía – CIEMAT

A.A. Martínez Chaparro

Unidad de Pilas de Combustible - Departamento de Energía – CIEMAT

A. Molinero Vela

Unidad de Electrónica – Departamento de Tecnología – CIEMAT

M.I. Rucandío Sáez

Unidad de Espectroscopía – Departamento de Tecnología – CIEMAT

J.M. Sánchez Hervás

Unidad de Valorización Termoquímica Sostenible - Departamento de Energía – CIEMAT

El grafeno genera muchas expectativas por sus excelentes propiedades físicas, y está siendo exhaustivamente estudiado por numerosos grupos de investigación. Hasta la fecha pocas son sus aplicaciones reales. En este artículo describiremos las aplicaciones que, en el campo de la energía, se están desarrollando en el CIEMAT.

PALABRAS CLAVE: Grafeno, Energía, Hidrógeno, Pilas, Fotovoltaica, Desulfuración.

Graphene generates many expectations for its excellent physical properties, and is being studied extensively by numerous research groups. To date few are its real applications. In this article we will describe the applications that, in the field of energy, are being developed in the CIEMAT.

KEYWORDS: Graphene, Energy, Hydrogen, Batteries, Photovoltaic, Desulfurization.

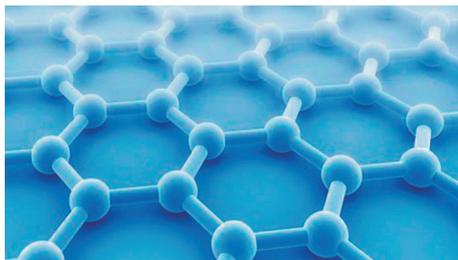
INTRODUCCIÓN

El grafeno es un alótropo del carbono en el cual los átomos se posicionan en los vértices de un hexágono formando una estructura bidimensional (2D) (Figura 1). Es, por lo tanto, un material compuesto por una sola capa de átomos. Esta estructura da lugar a unas propiedades físicas excepcionales: conductividades eléctrica y térmica enormes, dureza, transparencia, flexibilidad y elasticidad extremas, entre otras.

A raíz de la publicación de un trabajo de los investigadores rusos Novoselov y Geim [1], de la Universidad de Mánchester, en 2004, y de la concesión a estos del premio Nobel en 2010, se generaron enormes expectativas sobre este material, realimentadas por la Unión Europea (UE) al seleccionar al grafeno como una de las dos líneas de investigación prioritarias (*Flagships*) para el periodo 2013-2023, y destinando a ello mil millones de euros. Desde ese momento se produjo una auténtica explosión de iniciativas relacionadas con el estudio de sus propiedades, desde el punto de vista teórico y práctico, y se publicaron miles de artículos de divulgación especulando con las posibles aplicaciones de este apasionante material.

Conseguir muestras de grafeno reproducibles y de suficiente tamaño es un proceso complejo. A esto hay que añadir la dificultad de manipular un material de unos pocos

FIGURA 1. Imagen esquemática de la estructura bidimensional del grafeno. Las esferas representan átomos de carbono y los segmentos enlaces entre los mismos



Angstroms de grosor, y que sus extraordinarias propiedades empeoran al estar en contacto con otros materiales.

Existen varios métodos de producir grafeno o sus derivados en laboratorio [2]. Según el tipo de aplicación, se priorizan unas propiedades del material grafénico sobre otras. Puede requerirse, por ejemplo, que sea transparente y de la máxima conductividad eléctrica y térmica, o bien que su superficie específica sea la mayor posible. En función de estas necesidades se sintetizan diferentes tipos de materiales. En el primer caso, se hacen crecer mediante deposición química en fase de vapor (CVD) láminas formadas por una única capa de átomos de carbono (grafeno puro) ordenados en una estructura hexagonal; en el segundo caso, se pueden obtener derivados del grafeno a partir del grafito, su oxidación a óxido de grafito, su exfoliación y su procesamiento químico o térmico. De esta manera se obtienen el óxido de grafeno (GO) y el óxido de grafeno reducido (rGO), que son más fáciles de producir y manipular y que tienen propiedades similares a las del grafeno puro, aunque inferiores.

En la actualidad las aplicaciones de productos comerciales basados en el grafeno o sus derivados son escasas y con enormes restricciones y, por el contrario, existen muchas que utilizan el término "grafeno" para describir materiales que realmente no lo son.

España es uno de los países de referencia en el mundo del grafeno, tanto en la fabricación (existen varias empresas que fabrican y comercializan grafeno en sus diferentes variedades) como en la producción de conocimiento científico y técnico.

En 2013 el Centro de Investigaciones Energéticas Medioambientales y Tecnológicas (CIEMAT), organismo público de investigación adscrito al Ministerio de Ciencia, Innovación y Universidades, decidió explorar la posibilidad de aplicar materiales basados en grafeno en el campo de la energía y el medioambiente [3]. Cinco unidades del CIEMAT (Unidades de Energía Solar Fotovoltaica, Espectroscopía, Electrónica, Pilas de Combustible y de Valorización Termoquímica Sostenible), dependientes de dos departamentos distintos (Energía y Tecnología) trabajan juntos desde entonces.

Con una financiación externa a través de los proyectos GRAFAGÉN (2013-2016), E-LIG-E (2016-2019), DIGRAFÉN (2018-2021) y ECOSGAS (2016-2019) del Plan Estatal de Investigación Científica y Técnica y de Innovación (2013-2016), y en colaboración con el Grupo de Dispositivos Semiconductores del Instituto de Sistemas Optoelectrónicos y Microtecnología (ISOM) - Universidad Politécnica de Madrid, está trabajando en cuatro líneas:

- La utilización de grafeno en células fotovoltaicas para mejorar eficiencia y precio.
- El almacenamiento de hidrógeno en materiales basados en grafeno.
- La utilización de grafeno en pilas de combustible para mejorar eficiencia y durabilidad.
- La utilización de grafeno en la desulfuración de gases.

Este artículo describe brevemente estas líneas, los proyectos de investigación que las financian y los resultados producidos y esperados.

CÉLULAS FOTOVOLTAICAS

Entre las diferentes tecnologías fotovoltaicas, el concepto de heterounión de silicio (a menudo identificado con el nombre comercial de "células Hit") ha alcanzado resultados impresionantes en los últimos años, con eficiencias por encima de 25 % para iluminación a un sol [4].

Las células de heterounión de silicio difieren de las más convencionales células serigrafadas, basadas en oblea, en que el campo eléctrico necesario para separar los portadores de carga generados por la luz solar se forma por depósito de lo que llamamos un emisor de silicio en lámina delgada (SLD) sobre la superficie de la oblea, en lugar de por difusión térmica de boro o fósforo en un horno. Los emisores difundidos convencionales son suficientemente gruesos y conductivos para transportar lateralmente la corriente generada a los dedos del contacto frontal sin pérdidas significativas de tensión. Los emisores SLD son, sin embargo, menos conductivos (no más de 10^{-2} S-cm) y mucho más delgados (alrededor de 20 nm), así que las células de heterounión de silicio necesitan incorporar una capa de óxido conductor transparente (OCT) encima del emisor para permitir la colección de corriente sobre la superficie de la célula. Desgraciadamente, este OCT no se puede hacer muy grueso (como sería conveniente para minimizar su resistencia de capa), ya que empeoraría las propiedades ópticas de la célula. En estas se usan electrodos frontales transparentes de 80 nm de espesor para reducir drásticamente la reflectancia óptica, evitando, por lo tanto, importantes pérdidas ópticas. De esta forma, la resistencia de capa de los electrodos frontales transparentes de las células de heterounión de silicio es típicamente no inferior a unos $120 \Omega/\square$. Reducir este valor en un 50 % a 90 % ayudaría mucho a mejorar el rendimiento de célula por medio de la reducción de la resistencia serie de sus contactos. Además, simplificaría

el proceso de producción de células (reduciendo por lo tanto el coste), ya que permitiría usar una malla de contacto frontal más simple.

Además de utilizar el grafeno en el desarrollo de nuevos electrodos transparentes, cabe la posibilidad de usarlo para otras funciones dentro de la célula solar. Es el caso de las células Schottky con emisor frontal de grafeno [5]. Se trata de dispositivos muy novedosos de estructura MIS (Metal / Óxido / Semiconductor) en los que la función del metal la desempeña una lámina bidimensional de grafeno; la del óxido, una fina capa de óxido de silicio, y la del semiconductor una oblea de silicio monocristalino (Figura 2).

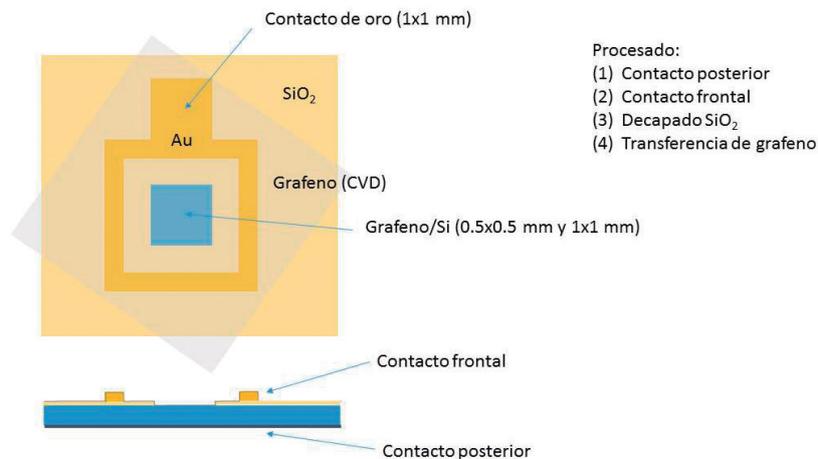
La Unidad de Energía Solar Fotovoltaica del Departamento de Energía del CIEMAT trabaja en la aplicación del grafeno en las dos opciones arriba mencionadas: conseguir un mejor emisor transparente frontal para células de heterounión de silicio y en desarrollar células Schottky con emisor de grafeno. Para ello se apoya en la mencionada colaboración con el ISOM-UPM, con capacidad de producir grafeno mediante CVD y en los proyectos GRAFAGÉN y DIGRAFÉN.

En el proyecto GRAFAGÉN se han desarrollado electrodos transparentes con resistencias de capa de $50 \Omega/\square$, combinando óxido de estaño e indio (ITO) y grafeno, y se han sentado las bases para la preparación de células de heterounión con este tipo de electrodos frontales. El proyecto DIGRAFÉN aborda la mejora del atrapamiento de luz, y añade el desarrollo de las células Schottky de emisor de grafeno.

ALMACENAMIENTO DE HIDRÓGENO

La generación de energía de algunas renovables como la solar y la eólica depende de la irradiación solar y del viento existente en cada momento. Para aprovechar toda esta energía generada y disponer de ella en cualquier momento se necesitan sistemas de almacenamiento de energía (volantes de inercia, producción de hi-

FIGURA 2. Esquema de una célula Schottky de grafeno/Si



drógeno, baterías, bombeo de agua en los saltos hidráulicos). Una de las alternativas es recurrir a la producción de hidrógeno, su acumulación y retención, y su liberación cuando se necesite para alimentar las pilas de combustible. Habitualmente el hidrógeno se almacena comprimiéndolo en tanques presurizados, en estado líquido o en forma de hidruros, pero para ello se requieren depósitos con gran aislamiento, resistentes y seguros, en condiciones de presiones elevadas o temperaturas criogénicas. Esta es la razón por la cual se buscan otros métodos de almacenarlo más fáciles y seguros. Algunos programas internacionales^{1,2}, incluyen, dentro de sus prioridades para encontrar soluciones al problema del almacenamiento de hidrógeno, la utilización de diferentes materiales basados en carbono, incluido el grafeno.

Los materiales grafénicos pueden retener hidrógeno de dos maneras diferentes: mediante fisisorción y quimisorción [6]. La primera es una retención más suave y, por tanto, el proceso de desorción se puede realizar más fácilmente; la quimisorción requiere la formación de nuevos enlaces químicos y, para ello, generalmente debe dissociarse la molécula de

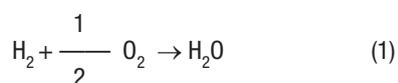
hidrógeno, proceso que requiere una considerable cantidad de energía. En los últimos años se ha implementado una nueva línea de investigación en el CIEMAT destinada al estudio del almacenamiento de hidrógeno en materiales grafénicos mediante fisisorción, de forma que la retención y desorción de grafeno sea viable y pueda producirse en varios ciclos sucesivos. "Para ello, y con financiación del proyecto GRAFAGEN, la Unidad de Espectroscopía ha construido un dispositivo para medir el hidrógeno retenido y desorbido en los distintos materiales sintetizados en nuestro laboratorio, en colaboración con investigadores del departamento de Materiales de la Universidad Autónoma de Madrid. Uno de los materiales que se utiliza es el rGO obtenido por vía química, térmica y combinada en los laboratorios de esta Unidad, incorporando en ocasiones ciertos dopantes (Figura 3). Para esta aplicación el requisito más importante que deben cumplir los materiales sintetizados es que tengan una gran superficie específica con el objeto de aumentar la capacidad de almacenamiento de hidrógeno. Se han incorporado ciertos elementos para lograr grafeno dopado que mejore sus propiedades como fisisorbente de hidrógeno [7]; sin embargo, hasta el momento los resultados obtenidos no han mostrado mejoras apreciables. El avance más notable obtenido hasta el momento

1: Joint Programme on Energy Storage of EERA
 2: Enhanced Storage materials del SET-Plan (Part II)

es la creación de una estructura base para sintetizar y caracterizar materiales basados en grafeno, con el objetivo de maximizar su capacidad de almacenamiento de hidrógeno.

PILAS DE COMBUSTIBLE

Las pilas de combustible son dispositivos electroquímicos que convierten la energía de una combustión directamente en electricidad. La pila de combustible es particularmente idónea para producir electricidad a partir de hidrógeno, según la reacción (1):



Los electrodos de las pilas de combustible poliméricas (PEMFC), actualmente las más avanzadas tanto por su rendimiento como por las aplicaciones desarrolladas, están compuestos por materiales a base de carbón microporoso y de nanopartículas de platino que funcionan como catalizadores de las reacciones. El diseño de estos electrodos, llamados electrodos de difusión de gas, debe facilitar el acceso de los reactivos gaseosos (H_2 al ánodo y O_2 al cátodo), la conducción de la corriente eléctrica y la evacuación del agua líquida producida según la Eq.(1). Propiedades como la conductividad eléctrica e iónica, hidrofobicidad, porosidad y su estabilidad en las condiciones de reacción, inciden directamente sobre el funcionamiento de los electrodos y el rendimiento de la pila. El grupo de Pilas de Combustible del CIEMAT tiene una patente de una pila de combustible de baja temperatura para aplicaciones portátiles que funciona con hidrógeno y aire ambiente (ES2466590) (Figura 4).

El grafeno tiene propiedades muy interesantes directamente relacionadas con el funcionamiento del electrodo de una pila PEMFC. Su alta conductividad eléctrica, gran estabilidad química, resistencia mecánica, así como la posibilidad de ajustar sus propiedades hidrófilas e hidrófobas por medio de sustituyentes y cambios

» El grafeno tiene propiedades muy interesantes relacionadas con el funcionamiento del electrodo de una pila PEMFC

en su estructura, lo hacen a priori un buen candidato para sustituir al carbón microporoso (“negro de carbón”) utilizado actualmente [8]. Se estudia la posible incorporación de grafeno en las capas difusoras y catalíticas de los electrodos. También se está utilizando en recubrimientos de partes de la estructura de la pila, como las placas y los colectores de corriente, con objeto de mejorar la durabilidad de las mismas.

Esta actividad se está llevando a cabo dentro del proyecto E-LIG-E (<http://projects.CIEMAT.es/web/elige>). Los objetivos principales son el diseño, fabricación y aplicación de pilas de combustible de hidrógeno portátiles más eficientes y duraderas. Se trata de mejorar las densidades de potencia y energía de las actuales baterías de ion-litio, lo que sería un avance importante para las prestaciones y autonomía de algunas aplicaciones electrónicas. El proyecto está en fase de ejecución y todavía no tiene datos concluyentes.

DESULFURACIÓN DE GASES

La eliminación profunda de los compuestos orgánicos de azufre de los gases procedentes de la gasificación de biomasa y residuos a temperatura intermedia (300-500 °C) es uno de los problemas a resolver para su integración en procesos de producción de combustibles renovables (SNG, biocarburantes, DME), que contribuyan a disminuir la dependencia de los combustibles fósiles [9].

En el proyecto ECOSGAS se evalúan adsorbentes basados en óxido de zinc y níquel para la eliminación de especies orgánicas de azufre de gases de gasificación (tiofeno, benzotiofeno y dibenzotiofeno) en una sola etapa, bajo el proceso denominado adsorción reactiva.

Uno de los aspectos más novedosos del proyecto es la síntesis de adsorbentes de zinc-níquel soportados en grafeno y su estudio a escala de laboratorio. Existen ya algunas referencias del uso de adsorbentes con base grafeno en procesos de desulfuración

FIGURA 3. Fotografía de diferentes presentaciones de algunos de los materiales gráfenicos sintetizados y del producto de partida

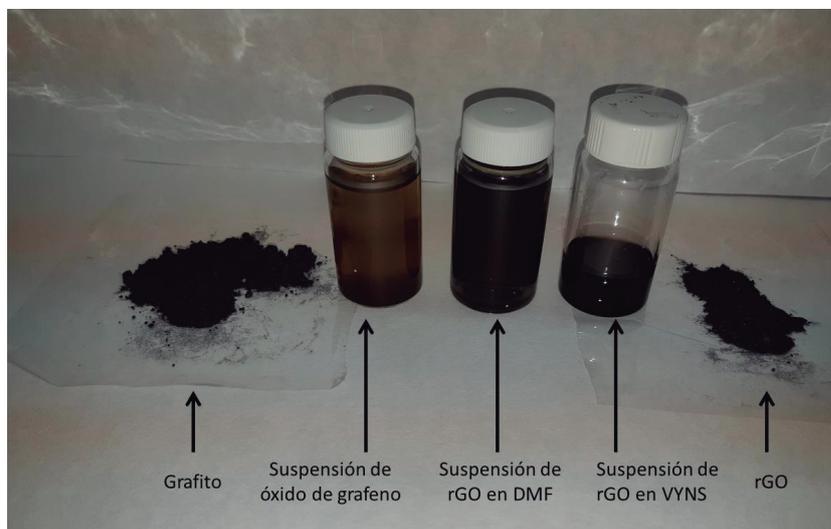


FIGURA 4. Pila de combustible de tipo PEMFC (centro) desarrollada en el CIEMAT. Incorpora el concepto de la patente que se indica en el texto



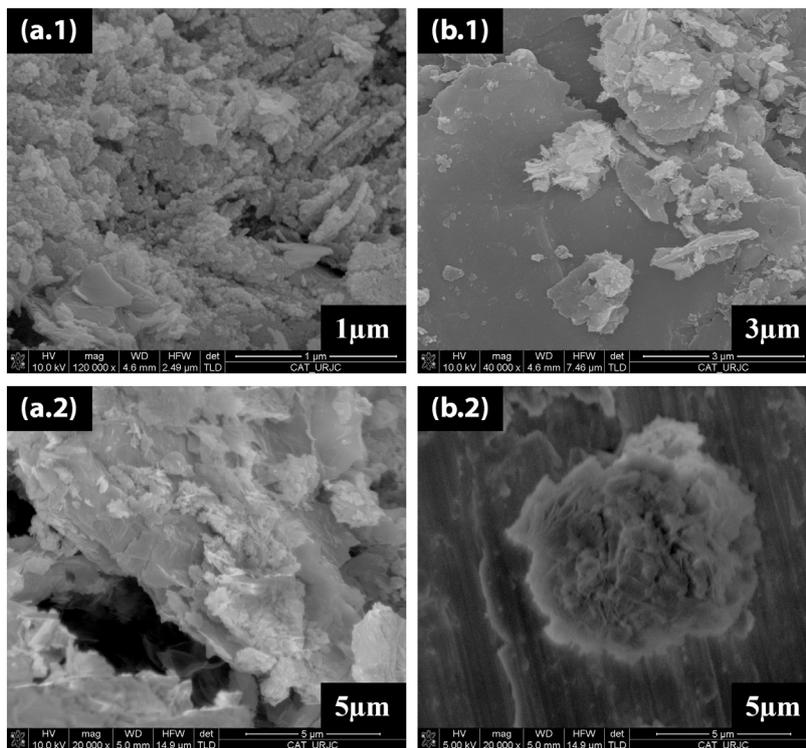
[10]. Se ha demostrado su viabilidad para la eliminación de dibenzotiofeno en fase líquida y como soporte de adsorbentes de óxidos de zinc y cobre para la eliminación de H₂S en fase gas. La utilización del grafeno como soporte permite además aumentar la durabilidad de los adsorbentes y mejora a largo plazo la capacidad de desulfuración.

La Unidad de Espectroscopía del CIEMAT es la responsable de la síntesis de adsorbentes soportados en grafeno. Los materiales sintetizados se estudian en las instalaciones del laboratorio y planta piloto de la Unidad de Valorización Termoquímica Sostenible de la división de Combustión y Gasificación.

Para esta aplicación se dopa el GO con nitrato de zinc y nitrato de níquel por vía hidrotermal, y se calcina para obtener rGO dopado con los correspondientes óxidos metálicos (rGO/ZnO-NiO). Las características de este nuevo material, en cuanto al área superficial y el porcentaje de ZnO, son similares a los del catalizador comercial, resultando algo mayor el porcentaje de NiO. Se ha comprobado que los óxidos metálicos están integrados en el rGO, como puede observarse en las imágenes de SEM (Figura 5).

La siguiente fase del proyecto consistirá en el estudio de los adsorbentes

FIGURA 5. SEM (a) rGO/ZnO-NiO (Hummers) a.1) 120.000 Kx ; a.2) 20.000Kx y (b) rGO/ZnO-NiO (Marcano) b.1) 40.000Kx; b.2) 20.000Kx



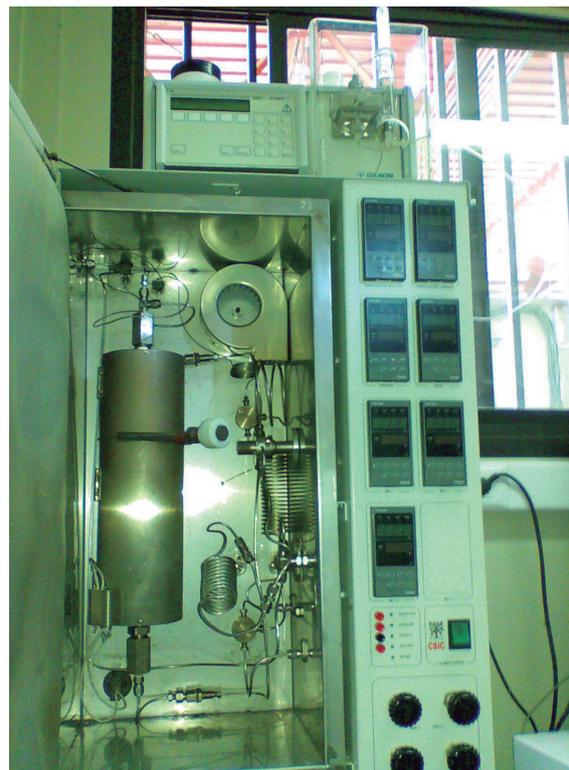
sintetizados en un reactor de microactividad a escala de laboratorio similar al que se muestra en la Figura 6.

APLICACIONES EN FASE DE PROPUESTA

Además de las cuatro líneas de investigación financiadas, se están explorando en CIEMAT otras posibles aplicaciones:

- **Utilización de grafeno como soporte de muestras radiactivas para la medida de partículas cargadas** [11]. El soporte de las fuentes radiactivas utilizadas para medir partículas cargadas debe ser fino, homogéneo, química y mecánicamente estable y eléctricamente conductor. Las aplicaciones habituales usan un polímero (VYNS) recubierto de oro o películas de colodión; otras usan polipirroles u otros polímeros conductores. Estos soportes muestran distintos inconvenientes, como el precio y la complejidad de su fabricación. Como alternativa se ha estudiado el uso de películas de rGO soportado sobre

FIGURA 6. Estación experimental instalada en CIEMAT para estudio de adsorbentes y catalizadores



Lista de abreviaturas

CIEMAT = Centro de Investigaciones Energéticas Medioambientales y Tecnológicas.

UE = Unión Europea.

CVD = Chemical Vapor Deposition (Deposición Química de Vapor)

GO = Graphene Oxide (Óxido de Grafeno)

rGO = reduced Graphene Oxide (Óxido de Grafeno reducido)

ISOM = Instituto de Sistemas Optoelectrónicos y Microtecnología

HIT[®] = Heterojunction with Intrinsic Thin-layer (Heterounión con película delgada intrínseca)

SEM = Scanning Electron Microscopy (Microscopía electrónica de barrido)

SLD = Silicio en Lámina Delgada

OCT = Óxido Conductor Transparente

MIS = (Metal / Óxido / Semiconductor)

ITO = Indium Tin Oxide (Óxido de Estaño e Indio)

SNG = Synthetic Natural Gas (Gas Natural Sintético)

DME = Dimetil Eter

VYNS = Polyvinyl Chloride/Polyninyl Acetate Copolymer

VYNS para preparar fuentes que contienen algunos radionucleidos de captura de electrones (¹⁰⁹Cd, ⁵⁵Fe, ¹³⁹Ce), con una actividad del orden de 3 kBq. Con estas muestras se han medido la eficiencia alcanzable en los electrones de baja energía y la resolución en energía de los electrones de conversión mediante coincidencia 4 π (captura de electrones) - γ . Ambas medidas muestran valores similares en ambos parámetros (eficiencia y resolución) a los obtenidos al usar las películas metalizadas convencionales.

• **Utilización del grafeno en la detección de neutrinos cósmicos.**

» Se ha iniciado la colaboración para aplicar el grafeno en la detección de neutrinos cósmicos dentro del ámbito de la física de partículas

Se ha iniciado también una colaboración a nivel internacional (proyecto Ptolemy) para aplicar el grafeno en la detección de neutrinos cósmicos dentro del ámbito de la física de partículas. En esta aplicación se contempla su utilización como soporte del tritio (sensor de neutrinos) y como componente de los transistores G-FET que componen los amplificadores.

CONCLUSIONES

Desde la aparición del grafeno las expectativas que sus propiedades han despertado son enormes. Hasta la fecha existen muy pocas aplicaciones del grafeno a nivel comercial y nadie sabe cuántas con las que se ha especulado serán realidad a corto y medio plazo. En lo que casi todos coinciden es que merece la pena explorar sus excelentes propiedades y sus posibles aplicaciones. El CIEMAT inició hace ya cinco años varios proyectos con los que se pretende aprovechar las propiedades del grafeno y aplicarlas a dispositivos reales para mejorar sus prestaciones. Aunque la mayoría de los proyectos todavía están en marcha, ya se ha podido concluir, en aplicaciones muy concretas relacionadas con la energía,

que este magnífico material 2D puede aportar mejoras sustanciales.

AGRADECIMIENTOS

Nuestro agradecimiento al Ministerio de Ciencia, Innovación y Universidades por financiar los proyectos GRAFAGÉN (2013-2016), E-Lig-E (2016-2019), DIGRAFÉN (2018-2021) y ECOSGAS (2016-2019) mediante el Plan Estatal de Investigación Científica y Técnica y de Innovación (2013-2016), y al Grupo de Dispositivos Semiconductores del ISOM de la Universidad Politécnica de Madrid por su entusiasta implicación en los proyectos y su imprescindible colaboración en la producción de grafeno mono y bicapa aplicado a los dispositivos fotovoltaicos, así como a todos los magníficos profesionales del CIEMAT que hacen posible la ejecución de estos proyectos.

REFERENCIAS

- [1] Novoselov, K., Geim, A., Morozov, S., Jiang, D., Zhang, Y., Dubonos, S., Grigorieva, I., and Firsov, A., 2004, "Electric field effect in atomically thin carbon films" *Science*, 306, 666-669.
- [2] Bolufer, P., Septiembre 2014, "La producción de grafeno". *Industria Química*, 158-162.
- [3] Cárabe, J., Rucandio, M.I., Molinero, A., 2017, "Aplicaciones del grafeno en el campo de la energía". *Vértices*, 27, 42-46
- [4] Green, M. A., Emery, K., Hishikawa, Y., Warta, W., and Dunlop, M., 2016, "Solar cell efficiency tables (version 48)". *Prog. Photovolt: Res. Appl.*, 24, 905-913.
- [5] Yi Song, Xinming Li, Charles Mackin, Xu Zhang, Wenjing Fang, Tomás Palacios, Hongwei Zhu, and Jing Kong, 2015, "Role of Interfacial Oxide in High-Efficiency Graphene-Silicon Schottky Barrier Solar Cells". *Nano Lett.*, 15, 2104-2110.
- [6] K. Spyrou et al., 2013, "Hydrogen Storage in Graphene-Based Materials: Efforts Towards Enhanced Hydrogen Absorption" *ECS J. Solid State Sci. Technol* 2, 3160-3169.
- [7] A.G. Klechikov et al., 2015, "Hydrogen storage in high surface area graphene scaffolds". *Microporous Mesoporous Mater.*, 210, 46-51.
- [8] A. Marinkas, R. Hempelmann, A. Heinzl, V. Peinecke, I. Radev, and H. Natter., 2015, "Enhanced stability of multilayer graphene-supported catalysts for polymer electrolyte membrane fuel cell cathodes". *J. Power Sources* 295:79-91.
- [9] Sanchez-Hervas J.M., Ortiz I., Marono M., Perez R., Pindado O., Fernández R, and Gómez-Mancebo B., 2018, "ECOSGAS Project: Removal of Organic Sulfur Species from Gasification Gases by Reactive Adsorption" 5th International Conference on Renewable Energy Gas Technology, Toulouse, France, Conference Proceedings pp. 123-124.
- [10] Song H.S. "Desulfurization by Metal Oxide/Graphene Composites". 2014. PhD Thesis, University of Waterloo, Ontario, Canada.
- [11] Roteta, M., Fernández-Martínez, R., Mejuto, M., Rucandio I., 2016, "Preparation of graphene thin films for radioactive samples". *Appl. Radiat. Isot.*, 109, 217-221. 