

The versatility of carbon materials

Versatilidad de los materiales basados en carbono

Francisco Rodríguez Reinoso

Laboratorio de Materiales Avanzados. Departamento de Química Inorgánica e Instituto Universitario de Materiales. Universidad de Alicante. Alicante, España.

reinoso@ua.es

Abstract

The versatility of carbon materials will be discussed using a series of examples taken from materials studied at our research group along the last forty years. Thus, carbon adsorbents (activated carbon, carbon molecular sieves, etc.) constitute a good example of this versatility, not only for the variety of precursors/activation methods that can be used in their manufacture, but also for the flexibility in their physical forms, or porous and chemical structure, that are the base for the very large number of applications; for these reasons activated carbon is known as the universal adsorbent. The versatility is also notorious in the use of some of these carbon materials in catalysis or in the synthesis/application of structural carbons, composites, etc. Today, nanotubes and graphene are being developed to widen further our appreciation of the unique versatility of carbon materials.

Resumen

La versatilidad de los materiales basados en el carbono se discute usando una serie de ejemplos extraídos de la experiencia de nuestro grupo de investigación a lo largo de los últimos cuarenta años. Adsorbentes como el carbón activado, tamices moleculares de carbón, etc. constituyen un buen ejemplo de esta versatilidad, no solo por la variedad de precursores y métodos de activación que se pueden usar en su fabricación, sino también por la flexibilidad en las formas físicas o las estructuras porosa y química, que son la base para la gran cantidad de aplicaciones; por esta razón el carbón activado es considerado como el adsorbente universal. La versatilidad es también notoria cuando algunos de estos materiales de carbón se utilizan en catálisis o en la síntesis/aplicación de carbones estructurales, materiales, compuestos, etc. Finalmente, la irrupción del grafeno y los nanotubos de carbón nos ha permitido ampliar la perspectiva de la versatilidad excepcional de los materiales de carbón.

1. Introducción

El carbono, elemento 6 de la tabla periódica, es muy especial; forma parte de todos los seres vivos conocidos, es la base de la Química Orgánica (unos 16 millones de compuestos) y se encuentra en la naturaleza en varias formas, siendo las dos más conocidas el grafito (una de las sustancias más blandas) y el diamante (la más dura). Muchos de los descubrimientos en el campo de los materiales están relacionados con el elemento carbono; así, el descubrimiento y la síntesis de los fullerenos, de los nanotubos y, más recientemente, del grafeno (todas ellas formas diferentes del carbono) constituyen una de las fuentes más atractivas para futuras

tecnologías. Por otra parte, el elemento carbono puede considerarse como base de preparación de materiales sintéticos destinados a resolver problemas actuales como los ambientales y energéticos. Nuestro grupo, Laboratorio de Materiales Avanzados, ha sido muy activo en los últimos cuarenta años en la investigación de muchos de estos materiales, entre los que destacaríamos:

i) Adsorbentes, especialmente carbones activados en muchas de sus formas [1,2], tamices moleculares de carbón [3], carbones mesoporosos [4,5], etc. y su aplicación en adsorción [6], almacenamiento de gases [7-9], captura de CO₂ [3,10], formación de hidratos de CH₄ ó CO₂ [11,12], almacenamiento de energía [13], suministro controlado de medicamentos [14], etc.

ii) Catalizadores, principalmente catalizadores metálicos soportados en materiales de carbón [15] y su uso en reacciones de hidrogenación selectiva [16],

iii) Materiales estructurales: especialmente grafito para la industria del automóvil (por ejemplo, pistones o anillos de cierre) [17] o de reactores de fusión nuclear [18]

iv) Nanotubos de carbón [19,20] y grafeno [21,22].

Por limitaciones de espacio el análisis de la versatilidad se concentrará principalmente en el caso de los materiales adsorbentes, que son uno de los mejores ejemplos de la versatilidad de los materiales basados en el carbono y la parte final estará dedicada a destacar algunos ejemplos de los otros tres tipos de materiales.

2. Adsorbentes

El carbón activado es sin duda el adsorbente más importante a nivel industrial por el elevado número de aplicaciones, que son consecuencia de características muy especiales tales como poros en forma de rendija, porosidad que se puede diseñar a demanda, naturaleza química bastante inerte por estar constituido casi exclusivamente por carbono, adsorción selectiva de especies apolares (lo que constituye una ventaja en el caso de adsorción en presencia de humedad), química superficial que puede modificarse en función de la aplicación. Por estas razones el carbón activado se considera como el adsorbente universal, del que en años recientes se ha superado una producción anual mundial de 1.5 millones de toneladas, con un crecimiento anual estimado de aproximadamente 5.5%. Si a esto sumamos el hecho de que el carbón activado puede fabricarse en muchas formas físicas diferentes, desde las tradicionales como polvo, granular,

aglomerado y pelletizado a las más actuales como fibras, telas, fieltros y monolitos, se puede entender la excepcional versatilidad que este material basado en carbono presenta.

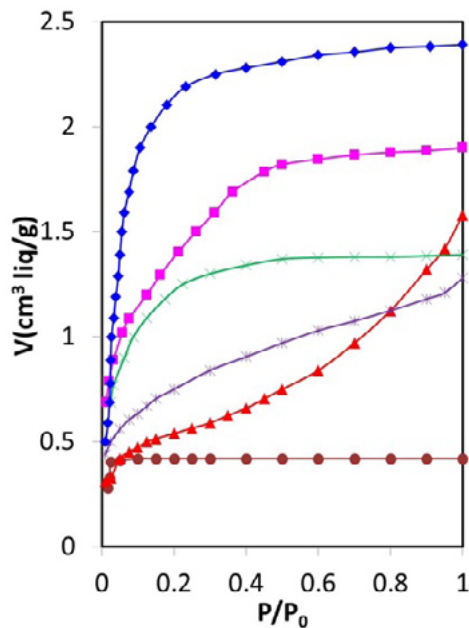


Figura 1. Isotermas de adsorción de n-butano a 0°C en carbones activados obtenidos a partir de un precursor común. Adaptada de [15]

Figure 1. Adsorption isotherms of n-butane at 0°C on activated carbons prepared from a common precursor. Adapted from [15]

El carbón activado se suele fabricar por dos vías principales, la física (o térmica) y la química, pero a veces es necesario hacer una combinación de los dos procesos para llegar a conseguir la porosidad adecuada para una aplicación tecnológica. Así, a título de ejemplo, la Figura 1 incluye las isotermas de adsorción de n-butano a 0°C sobre una serie de carbones activados preparados a partir de un mismo precursor lignocelulósico, hueso de melocotón, utilizando diversos métodos de activación [15]. La forma de las isotermas, que es un reflejo de la porosidad (recordar que según la IUPAC la porosidad se divide en tres grupos en función del tamaño, microporos hasta 2.0 nm, mesoporos entre 2.0 y 50.0 nm y macroporos mayor de 50.0 nm [23]), muestra que es posible preparar carbones con porosidades y, consecuentemente, propiedades adsorbentes muy

diferentes a partir de un mismo precursor si se usa un proceso de activación adecuado.

Dentro de los carbones activados hay la posibilidad de preparar materiales especiales, destacando en los últimos años los tamices moleculares de carbón por las enormes posibilidades que se abren para competir con otros tamices inorgánicos o híbridos. En este caso se trata de carbones en los que sólo se desarrolla la microporosidad y que ésta es limitada a un tamaño tal que permita una adsorción selectiva de moléculas de un tamaño inferior. El mercado actual es muy limitado y son pocos los tamices de carbón que se usan en la industria, destacando los destinados a la separación industrial del nitrógeno del aire a temperatura ambiente (se utiliza una zeolita para la separación industrial del oxígeno de aire en un proceso similar). Nuestro grupo ha dedicado especial atención a la síntesis de tamices moleculares de carbón, utilizando distintas aproximaciones, que van desde la gasificación muy controlada de un material lignocelulósico carbonizado, a la activación química de residuos de petróleo con KOH [3], e incluyendo en algunos casos la adición de grupos funcionales en la entrada de los microporos. El hecho de que los microporos tengan forma de rendija es una ventaja adicional de estos materiales porque permite que, además de la separación por tamaño molecular, se pueda realizar la separación en función de la forma molecular (por ejemplo, el benceno - disco de 0.57 x 0.37 nm-se adsorbe en un microporo de 0.4 nm mientras que una especie como el 2,2, dimetil butano -casi esfera de 0.56 nm- no se adsorbería). En una etapa posterior del desarrollo de adsorbentes carbonosos se diseñó la síntesis de materiales que fueran capaces de almacenar grandes cantidades de gas natural, para lo que era necesario tener un adsorbente con muy elevada microporosidad relativamente estrecha (algo menos de 1.0 nm) y en adición una mesoporosidad de tamaño inferior a 4.0 nm, donde se pudiera almacenar metano a alta presión (Figura 2). Para ello se utilizaron residuos de petróleo y se activaron químicamente con KOH utilizando un amplio abanico de condiciones experimentales [9]. De esta forma se han conseguido carbones con superficie BET de hasta 4.300 m²/g, capaces de adsorber hasta 160 V/V a temperatura

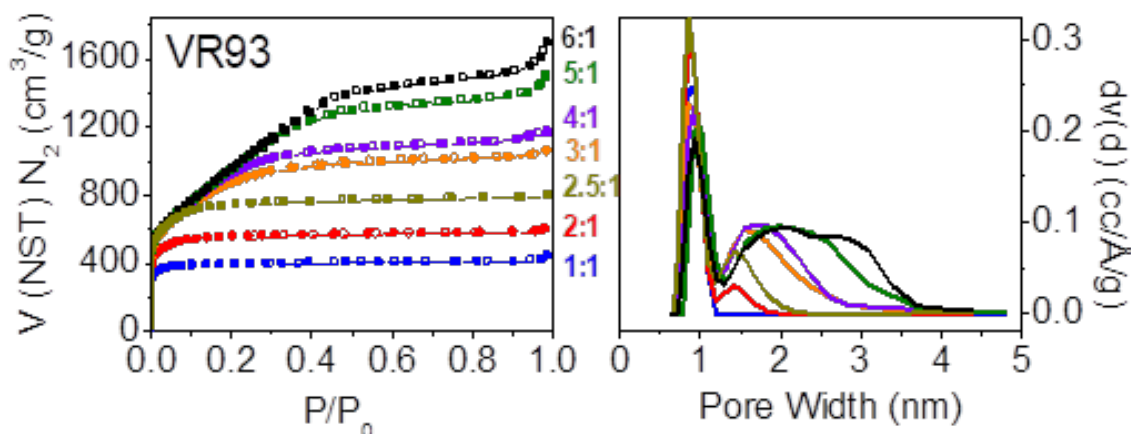


Figura 2. Isotermas de adsorción de N₂ a -196°C en una serie de carbones activados. Adaptado de [9]

Figure 2. N₂ adsorption isotherms at -196°C on a series of activated carbons. Adapted from [9].

ambiente y 3.5 MPa ó 200 V/V a 10.0 MPa, siendo en el último caso un valor prácticamente igual a la cantidad almacenada en un depósito lleno de gas natural comprimido a 20 MPa. Esas son cantidades adsorbidas de exceso que, lógicamente, son inferiores a las cantidades de gas almacenado en el depósito que contiene el adsorbente [8].

Otro ejemplo de versatilidad dentro de los carbones activados es el de adsorbentes que, además de una elevada microporosidad (donde se realiza la mayor parte del proceso de adsorción) puedan tener una alta mesoporosidad (a través de la cual se produce el acceso del adsorptivo a los microporos) [24]. Mediante la utilización del CaCl_2 en una activación química de un carbón obtenido por activación química de hueso de melocotón con ZnCl_2 se ha conseguido un carbón activado que tiene una microporosidad que es prácticamente coincidente con la del original, pero con una mesoporosidad muy desarrollada, Figura 3 [4].

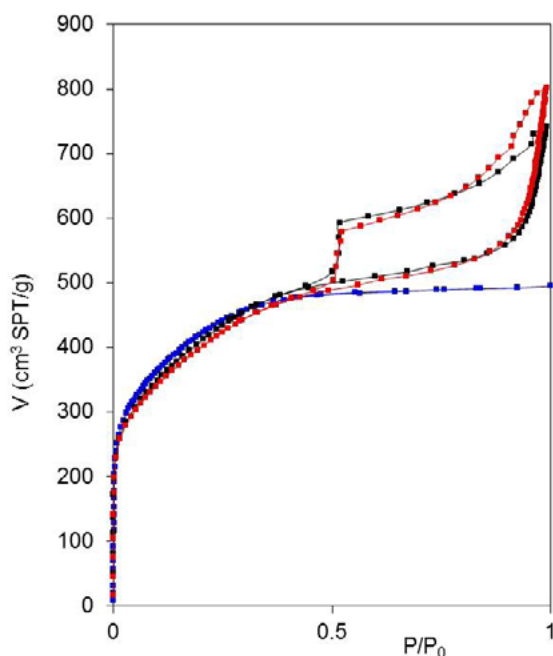


Figura 3. Isotermas de adsorción de N_2 a -196°C en un carbón microporoso (azul) y otros activados para desarrollar adicionalmente la mesoporosidad (rojo y negro). Adaptado de [4].

Figure 3. N_2 (-196°C) adsorption isotherms on a microporous carbon (blue) and two others activated to additionally develop mesoporosity (red and black). Adapted from [4].

Es importantes destacar que los poros de los carbones activados pueden ser considerados como reactores en los que pueden llevarse a cabo reacciones que, por el efecto de confinamiento, serían equivalentes a reacciones realizadas en condiciones muy extremas. Un buen ejemplo es una reciente investigación de nuestro grupo en la que se pretendía comprobar si era posible realizar la formación de cristales de hidratos de metano en la porosidad de carbones nanoporosos en condiciones experimentales mucho más suaves que las que han producido los hidratos de metano naturales en el fondo de los océanos y en el permafrost. Esta síntesis se ha llevado a cabo realizando la adsorción de metano a 2°C y hasta 10 MPa sobre algunos de los carbones activados

descritos anteriormente en el almacenamiento de metano, previamente humedecidos a distintos valores de la relación agua/carbón [11]. Las isotermas de metano (Figura 4) muestran claramente la formación del hidrato y dicha formación ha sido posteriormente confirmada mediante estudios de dispersión inelástica de neutrones en el Rutherford Appleton del Reino Unido y difracción de rayos X en el sincrotrón español Alba. Esta ha sido la primera vez que se confirma experimentalmente la formación de hidratos de metano en el laboratorio con la misma estequiometría que en la naturaleza, con cinética mucho más rápida (en minutos) y de forma reversible, pero en unas condiciones muchos más suaves que en la naturaleza. Más recientemente, el grupo ha podido demostrar que la formación del hidrato de gas puede ser reversible en el caso de metano y dióxido de carbono, lo que abre nuevas perspectivas para el uso del metano y la captura del dióxido de carbono [12].

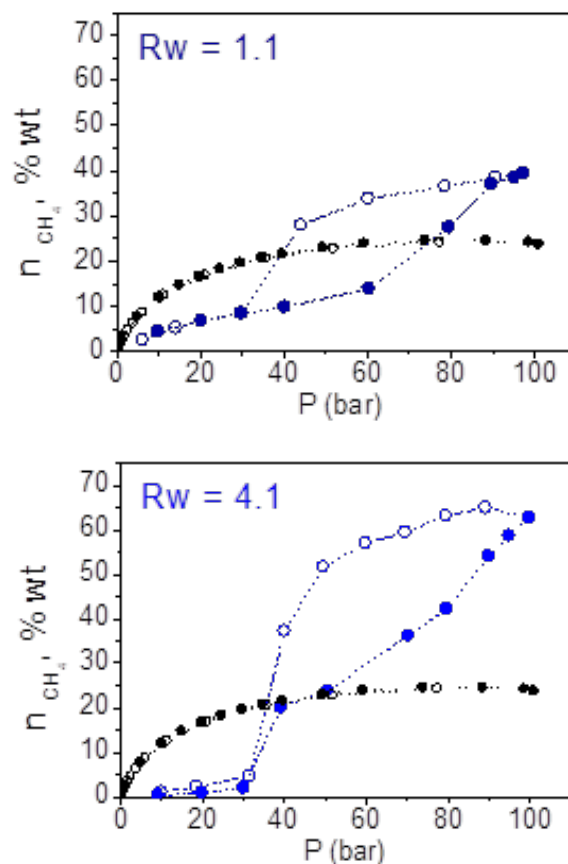


Figura 4. Adsorción de metano a 2°C en el carbón activado seco (negro) y en presencia de agua con proporciones agua/metano de 1.1 y 4.1 (azul). Adaptada de [11].

Figure 4. Adsorption of methane at 2°C on dry activated carbon (black) and in the presence of water, with water/carbon ratios of 1:1 and 4:1 (blue). Adapted from [11].

Algunos de los carbones nanoporosos mencionados en el almacenamiento de metano presentaban una estructura porosa que parecía ser adecuada para la adsorción/captura de CO_2 , uno de los principales retos del problema relacionado con el cambio climático producido por las emisiones de este gas invernadero a la atmósfera. La adsorción de CO_2 a 25°C ha sido estudiada en nuestro grupo a presión atmosférica y a alta presión (4.5 MPa) porque las condiciones industriales van a depender del punto de

emisión y de la tecnología de adsorción seleccionada para la captura. A 25°C y presión atmosférica se requiere un alto volumen de microporos estrechos de dimensiones inferiores a 0.6 nm (se ha logrado una adsorción de ≈ 170 mg/g ó 17% del peso del adsorbente), mientras que a alta presión (4.5 MPa) los poros entre 2.0 y 3.0 nm condicionan la capacidad de adsorción (≈ 1500 mg/g ó 150% del peso de adsorbente), valores muy elevados en ambos casos [25].

3. Catalizadores

La versatilidad mostrada en la variedad de adsorbentes y sus aplicaciones se ve ampliada cuando se incluyen a los catalizadores basados en el carbono. En este caso se dan dos posibilidades muy claras, que el catalizador sea el propio carbón (poroso o no) o que éste sea el soporte del catalizador [26]. Aunque el carbón poroso se utiliza como catalizador en importantes procesos industriales como la fabricación de fosgeno, cloruro de tionilo y el herbicida glifosato, la versatilidad se pone más de manifiesto en el uso de carbones porosos como soporte de catalizadores heterogéneos, por su estructura porosa y química superficial [15]. Las características de los carbones porosos como soporte que les hace presentar una flexibilidad única en el diseño de catalizadores heterogéneos se pueden resumir en las siguientes: i) porosidad, que estabiliza las partículas metálicas altamente dispersas, al dificultar la emigración superficial de las partículas metálicas y consiguiente aglomeración, con la consiguiente pérdida de dispersión; ii) flexibilidad en la funcionalización superficial, que permite controlar la hidrofobia y polaridad, facilitando así la síntesis de catalizadores muy diferenciados; iii) inercia química, ya que la superficie del carbón es resistente a medios ácido y básico, además de permitir la reducción del precursor metálico al estado de oxidación cero (lo que es mucho más difícil en un soporte constituido por óxidos); iv) menor tendencia a la desactivación que en catalizadores soportado en óxidos; y v) la fase activa del catalizador gastado se recupera fácilmente mediante combustión controlada del soporte.

Nuestro grupo ha dedicado una especial atención a

catalizadores heterogéneos soportados en diferentes formas de carbón poroso y su aplicación en reacciones industriales como la hidrogenación selectiva de aldehídos α,β -insaturados, deshidrogenación de alcanos ligeros, oxidación de CO, destrucción de COVs, hidrodesulfuración, síntesis de Fischer-Tropsch, etc.

4. Carbones estructurales

En los materiales descritos en las secciones anteriores la versatilidad giraba fundamentalmente alrededor de la porosidad, pero dicha versatilidad también se muestra en los llamados materiales estructurales. Aunque estos materiales se definen formalmente como aquellos que se estudian o utilizan por sus propiedades mecánicas y no por sus características electrónicas, magnéticas, químicas u ópticas, en el caso del carbono se da una gran variedad de posibilidades, especialmente por incluir los materiales compuestos. Se entiende por material compuesto aquel que se forma por la unión de dos materiales para obtener la combinación de propiedades que no es posible conseguir en los materiales originales. Nuestro grupo ha dedicado un considerable esfuerzo en el estudio de materiales como las espumas de carbón, carbones de mesofase, grafito isótropo, materiales compuestos metal-carbón, etc. Entre los materiales de carbón para las aplicaciones más atractivas desde el punto de vista práctico se han incluido los grafitos isótropos utilizados en la fabricación de pistones y anillos de cierre para la industria del automóvil, carbones infiltrados por aleaciones metálicas, especialmente de aluminio, etc. [30, 31], para la fabricación de pistones y el bloque del motor, así como la utilización de materiales compuestos grafito/cerámica (TiC, ZrC, B_4C , SiC) en aplicaciones nucleares (reactor de fusión nuclear), mejorando la estabilidad y la conductividad térmica (ver Figura 5, donde se muestra la emisión experimentada en un test de alto flujo de calor realizado en un grafito y en el mismo dopado con circonio y donde se pone claramente de manifiesto el efecto beneficioso del dopado en la emisión de partículas de la muestra), o aplicaciones aeroespaciales, mejorando en gran medida la resistencia a la oxidación [32].

Undoped



Zr doped



Figura 5. Test de alto flujo de calor (2.43 GW/m^2) en grafito y el mismo grafito dopado con Zr.
Figure 5. High heat flux test (2.43 GW/m^2) on graphite and Zr-doped graphite.

5. Nanotubos y grafeno

Finalmente, otro grupo de materiales basados en el carbono que ha sido estudiado por nuestro grupo en los últimos años está constituido por los nanotubos de carbono y el grafeno. En el primer caso nuestro interés ha estado centrado en la adsorción de especies como el agua en los espacios intersticiales e interiores de los nanotubos de carbono de pared simple (principalmente nanocuernos) [19], y en la apertura controlada de los nanocuernos con el objetivo de que pudieran ser utilizados en la práctica como espacios de confinamiento para especies moleculares [20]. Por otra parte, ante la posibilidad de poder aplicar estos materiales en el almacenamiento de gases supercríticos como el metano, se ha estudiado en detalle el proceso de adsorción de metano a alta presión en nanocuernos [27] y de metano e hidrógeno en nanotubos [28], en ambos casos de pared simple.

En lo que respecta al grafeno, nuestro interés ha estado centrado, por una parte, en la optimización del proceso de síntesis a partir de óxido grafitico [21], material sobre el que ya habíamos realizado investigaciones en los años setenta [29] y, por otra, en la aplicación oftalmológica del grafeno (y en algunos casos nanotubos de carbono) en el reforzamiento de la córnea [22].

6. Conclusiones

El carbono es uno de los elementos más excepcionales de la tabla periódica, no solo por el elevadísimo número de compuestos típicos de la química orgánica, sino además por la enorme variedad de materiales que pueden prepararse para multitud de aplicaciones tecnológicas. Los ejemplos descritos aquí no son sino una insinuación de la gran versatilidad que exhiben los materiales basados en este elemento, pues se ha podido mostrar que es casi infinito el número de adsorbentes y catalizadores diferentes que se pueden preparar mediante la adecuada selección de precursor y método de síntesis, lo que permite cubrir prácticamente todas las necesidades de las tecnologías que van apareciendo en el escenario industrial. Esta situación se repite en todos los materiales basados en el carbono, tanto en los estructurales como en las recientes posibilidades de aplicación del grafeno y los nanotubos.

7. Bibliografía

- [1]. H. Marsh, F. Rodríguez-Reinoso. *Activated Carbon*. Elsevier, Amsterdam, 2006.
- [2]. P. Pfeifer, F. Ehrburger-Dolle, T.P. Rieker, M.T. González, W.P. Hoffman, M. Molina-Sabio, F. Rodríguez-Reinoso, P.W. Schmidt, D.J. Voss. *Physical Review Letters* 2002; 88, 115502-1 115502-4.
- [3]. A. Wahby, J.M. Ramos-Fernández, M. Martínez-Escandell, A. Sepúlveda-Escribano, J. Silvestre-Albero, F. Rodríguez-Reinoso. *ChemSusChem* 2010; 3, 974-981.
- [4]. A. Silvestre-Albero, M. Gonçalves, T. Ito, K. Kaneko, M. Endo, M. Thommes, F. Rodríguez-Reinoso, J. Silvestre-Albero. *Carbon* 2012; 50, 66-72.
- [5]. F. Hurtado, P. Galvosa, M. Gonçalves, F.D. Kopinke, S. Naumov, F. Rodríguez-Reinoso, U. Roland, R. Valiuyllin, J. Karger. *J. Am. Chem. Soc.* 2011; 133, 2437-2443.
- [6]. M. Gonçalves, L. Sánchez-García, E. Jardim, J. Silvestre-Albero, F. Rodríguez-Reinoso. *Environm. Sci. & Technol.* 2011; 45, 10605-10610.
- [7]. S. Hashimoto, T. Fujimori, H. Tanaka, K. Urita, T. Ohba, H. Kanoh, T. Itoh, M. Asai, H. Sakamoto, S. Niimura, M. Endo, F. Rodríguez-Reinoso, K. Kaneko. *J. Am. Chem. Soc.* 2011; 133, 202-2024.
- [8]. M.E. Casco, M. Martínez-Escandell, E. Gadea-Ramos, K. Kaneko, J. Silvestre-Albero, F. Rodríguez-Reinoso. *Chem. Mater.* 2015; 27, 959-964.
- [9]. M.E. Casco, M. Martínez-Escandell, K. Kaneko, J. Silvestre-Albero, F. Rodríguez-Reinoso. *Carbon* 2015; 93, 11-21.
- [10]. J. Silvestre-Albero, A. Wahby, A. Sepúlveda-Escribano, M. Martínez-Escandell, K. Kaneko, F. Rodríguez-Reinoso. *Chem. Comm.* 2011; 47, 6840-6842.
- [11]. M.E. Casco, J. Silvestre-Albero, A.J. Ramírez-Cuesta, F. Rey, J.L. Jordá, A. Bansode, A. Urakawa, I. Peral, M. Martínez-Escandell, K. Kaneko, F. Rodríguez-Reinoso. *Nature Comm* 2015; 6, 6432.
- [12]. M.E. Casco, J.L. Jordá, F. Rey, F. Fauth, M. Martínez-Escandell, F. Rodríguez-Reinoso, E.V. Ramos-Fernández, J. Silvestre-Albero. *Chem. Eur. J.* 2016; 22, 10028-10035.
- [13]. V. Ruiz, C. Blanco, R. Santamaría, J.M. Ramos-Fernández, M. Martínez-Escandell, A. Sepúlveda-Escribano, F. Rodríguez-Reinoso. *Carbon* 2009; 47, 195-200.
- [14]. T. López, L. Albarrán, K. Espinoza, A. Kozina, F. Rodríguez-Reinoso. *J. Nanosc. Nanotechnol.* 2011; 6, 5508-5514.
- [15]. F. Rodríguez-Reinoso. *Carbon* 1998; 36, 159-175.
- [16]. J.C. Serrano-Ruiz, A. López-Cudero, J. Solla-Gullón, A. Sepúlveda-Escribano, A. Aldaz, F. Rodríguez-Reinoso. *J. Catal.* 2008; 253, 159-166.
- [17]. C. Gómez de Salazar, E. Romero Palazón, F. Rodríguez-Reinoso, R. Santamaría. *Patente Europea EP0585193B1*, 1997.
- [18]. P. Carreira, J. Sánchez-Coronado, J. Narciso, M. Martínez-Escandell, F. Rodríguez-Reinoso. *J. Anal. & Appl. Pyrolysis* 2008; 83, 137-144.
- [19]. E. Bekyarova, Y. Hanzawa, K. Kaneko, J. Silvestre-Albero, A. Sepúlveda-Escribano, F. Rodríguez-Reinoso, D. Kasuya, M. Yudasaka, S. Iijima. *Chem. Phys. Letters* 2002; 366, 463-468.
- [20]. E. Bekyarova, K. Kaneko, M. Yudasaka, D. Kasuya, S. Iijima, A. Huidobro and F. Rodríguez-Reinoso. *J. Phys. Chem. B* 2003; 107, 4479-4474.
- [21]. C. Botas, P. Alvarez, C. Blanco, R. Santamaría, M. Granda, P. Ares, F. Rodríguez-Reinoso, R. Menéndez. *Carbon* 2012; 50, 275-282.
- [22]. A. Vega-Estrada, J. Silvestre-Albero, A.E. Rodríguez, F. Rodríguez-Reinoso, J.A. Gómez-Tejedor, C.M Antolinos-Turpin, L. Bataille, J.L. Alió. *J. Ophtalmol.* 2016; ID: 4041767.
- [23]. M. Thommes, K. Kaneko, A.V. Neimark, J.P. Olivier, F. Rodríguez-Reinoso, J. Rouquerol, K.S.W. Sing. *Pure and Appl. Chem.* 2015; 87, 1051-1069.
- [24]. F. Hurtado, P. Galvosa, M. Gonçalves, F.D. Kopinke, S. Naumov, F. Rodríguez-Reinoso, U. Roland, R. Valiuyllin, J.

Kärger. *J. Am. Chem. Soc.* 2011; 133, 2437-2443.

^[25] M.E. Casco, M. Martínez-Escandell, J. Silvestre-Albero, F. Rodríguez-Reinoso. *Carbon* 2014; 67, 230-235.

^[26] P. Serp, J.L. Figueiredo (Eds): *Carbon materials for catalysis*. John Wiley & Sons, Hoboken, New Jersey, 2009.

^[27] S. Hashimoto, T. Fujimori, H. Tanaka, K. Urita, T. Ohba, H. Kanoh, T. Itoh, M. Asai, H. Sakamoto, S. Niimura, M. Endo, F. Rodríguez-Reinoso, K. Kaneko. *J. Am. Chem. Soc.* 2011; 133, 2022-2024.

^[28] M. Yamamoto, T. Itoh, T. Fujimori, K. Urita, Y. Hattori, T. Ohba, H. Hagita, H. Kanoh, S. Niimura, K. Hata, K. Takeuchi, M. Endo, F. Rodríguez-Reinoso, K. Kaneko. *Adsorption* 2011; 17, 643-651.

^[29] E.L. Evans, J.D. López-González, A. Martín-Rodríguez, F. Rodríguez-Reinoso. *Carbon* 1975; 13, 461-464.

^[30] A. Rodríguez-Guerrero, S.A. Sánchez, J. Narciso, E. Louis, F. Rodríguez-Reinoso. *Acta Materialia* 2006; 54, 1821-1831.

^[31] S.A. Sánchez, J. Narciso, F. Rodríguez-Reinoso, D. Bernanrd, I.G. Eatson, P.D. Lee, R.J. Dashwood. *Adv. Eng. Mat.* 2006; 8, 491-495.

^[32] J.M. Ramos-Fernández, M. Martínez-Escandell, F. Rodríguez-Reinoso. *Journal of the European Ceramic Society*. 2013; 33, 583-591.