



Escuela Universitaria de Ingeniería
Técnica Industrial. Universidad de Zaragoza



Escuela
Universitaria
Ingeniería
Técnica
Industrial
ZARAGOZA

PROYECTO FIN DE CARRERA

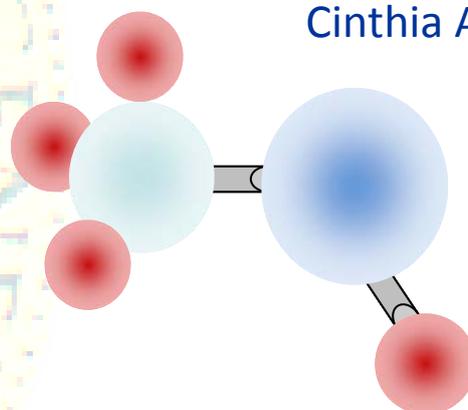
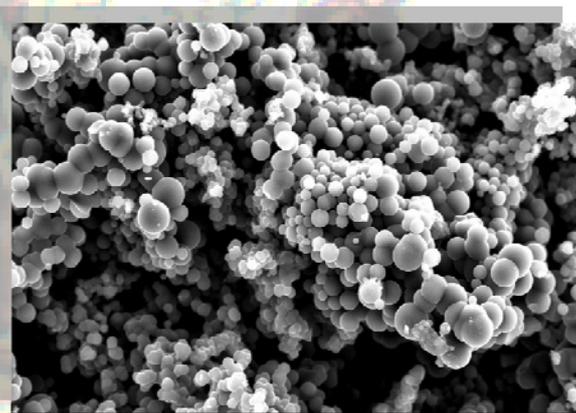
FUNCIONALIZACIÓN DE XEROGELES DE CARBONO COMO SOPORTE DE ELECTROCATALIZADORES PARA PILAS DE COMBUSTIBLE DE METANOL DIRECTO

Autora: Estela Baquedano Perálvarez

Directora: M^a Isabel Teruel

Directoras CSIC: M^a Jesús Lázaro

Cinthia Alegre



CURSO ACADÉMICO 2009-2010

CSIC
CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS

icb
INSTITUTO DE
CARBOQUÍMICA

INSTITUTO DE CARBOQUÍMICA



FUNCIONALIZACIÓN DE XEROGELES DE CARBONO COMO SOPORTE DE ELECTROCATALIZADORES PARA PILAS DE COMBUSTIBLE DE METANOL DIRECTO

MEMORIA

Realizada en el Departamento de Energía y Medio Ambiente del
Instituto de Carboquímica (CSIC) bajo la dirección de la Dra. M^a Jesús Lázaro Elorri y de Cinthia
Alegre Gresa.

Fdo. M^a Jesús Lázaro Elorri

Fdo. Cinthia Alegre Gresa

Quisiera agradecer a todas las personas que han hecho posible este Proyecto.

Agradecer especialmente a la Dra. M. J. Lázaro Elorri y a Cinthia Alegre Gresa directores de este Proyecto por el CSIC, por su interés, dedicación, paciencia e inestimable ayuda, sin los cuales no hubiera sido posible culminar este Proyecto.

Al Dr. Rafael Moliner Álvarez, responsable del grupo de conversión de combustibles fósiles y valoración de residuos, por permitirme realizar este Proyecto en este grupo de investigación.

A Elena Gálvez Parruca por su colaboración y ayuda desinteresadas.

A la Dra. M^a Isabel Teruel Maicas, profesora del Departamento de Química Orgánica y Química Física de la EUITIZ, Directora y Coordinadora del Proyecto en la Universidad.

Al Dr. Juan Adánez, Director del Instituto de Carboquímica, por permitirme realizar este proyecto en las instalaciones del centro.

A todas las personas del grupo de Conversión de Combustibles por su buen ambiente de trabajo.

Mis más sinceros agradecimientos a mi familia y amigos, por el apoyo y la ayuda que me han prestado.

ÍNDICE

1. OBJETIVOS.....	1
2. INTRODUCCIÓN	7
2.1 ECONOMÍA DEL HIDRÓGENO Y PILAS DE COMBUSTIBLE.....	7
2.1.1 La problemática energética	7
2.1.2. El hidrógeno en el contexto energético futuro.....	8
2.1.3. Las pilas de combustible.....	11
2.1.4. Pilas de combustible de metanol directo (DMFC)	16
2.2 ELECTROCATALIZADORES Y SOPORTES PARA DMFCs	18
2.3 XEROGELES DE CARBONO.....	20
2.3.1 Introducción.....	20
2.3.2 Método de síntesis.....	21
2.3.3 Tratamiento previo al secado	24
2.3.4 Secado	25
2.3.5 Pirólisis.....	26
2.3.6 Variables que influyen en su preparación.....	26
3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	33
3.1 PROCEDIMIENTO SOL-GEL DE POLICONDENSACIÓN	33
3.2 FUNCIONALIZACIÓN	39
3.3 CARACTERIZACIÓN.....	42
3.3.1 Fisisorción de nitrógeno	42
3.3.2 Desorción a temperatura programada (TPD)	43
3.3.3 Oxidación a temperatura programada (TPO).....	45
3.3.4 Conductividad eléctrica.....	46
3.3.5 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).....	48
4. RESULTADOS.....	53
4.1 FISISORCIÓN DE N ₂	53
4.1.1 Variación de la relación R/C:	53

4.1.2 Variación en la relación R/F:	56
4.1.3 Variación según disolvente:	57
4.1.4 Variación según catalizador:	58
4.1.5. Variación según precursor:	59
4.2 DESORCIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA (TPD).....	64
4.3 CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA.....	66
4.4 OXIDACIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA (TPO).....	71
4.5 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM).....	76
5. CONCLUSIONES.....	81
5.1 CONCLUSIONES	81
5.2 TRABAJO FUTURO	83
6. BIBLIOGRAFÍA	87
6.1 ARTÍCULOS Y LIBROS.....	87
6.2 PÁGINAS WEB	90

I. OBJETIVOS



1. OBJETIVOS

La creciente preocupación por la situación energética actual y futura está llevando a las autoridades políticas de todo el mundo a desarrollar diversas estrategias para resolver dicha problemática, debida principalmente al próximo agotamiento de las reservas de combustibles fósiles existentes, al aumento de la demanda de energía y a la cada vez más patente, contaminación medioambiental debida a la emisión de gases de efecto invernadero.

En este contexto, la comunidad científica está desarrollando una serie de esfuerzos que, en su conjunto, han de ser capaces de solventar, al menos técnicamente, los problemas anteriormente mencionados.

La solución más factible y en la que autoridades políticas y comunidad científica parecen estar de acuerdo, es la evolución de la manera en la que producimos, almacenamos y consumimos la energía, desde la actual economía basada en los combustibles fósiles, hacia una economía más sostenible. En este sentido, distintos grupos de expertos han elaborado diversas recomendaciones como usar combustibles con mayor densidad energética en relación a su contenido en carbono (como es el caso del gas natural), diversificar las fuentes de energía, potenciar el uso de las fuentes de energía renovables e impulsar las pilas de combustible como sistema energético del futuro.

Las pilas de combustible son dispositivos electroquímicos que convierten la energía química de una reacción directamente en energía eléctrica con una elevada eficiencia (en comparación con las máquinas térmicas, limitadas por el ciclo de Carnot). El impacto ambiental de estos dispositivos es muy bajo o completamente nulo. Existen diversos tipos de pilas de combustible, entre las cuales las más



eficientes son aquellas que operan a bajas temperaturas, como por ejemplo aquellas que emplean metanol como combustible, llamadas *Pilas de Combustible de Metanol Directo (DMFCs)*.

Estas pilas presentan diferentes ventajas, como son el hecho de emplear un combustible líquido fácilmente almacenable y transportable, que puede obtenerse de manera limpia a partir de especies vegetales. Sin embargo, el principal problema de este tipo de pilas es la lenta cinética de oxidación del metanol, lo que hace necesaria la búsqueda de catalizadores más eficientes. De momento sólo los catalizadores de platino presentan la actividad requerida tanto en el cátodo como en el ánodo. Dado que este catalizador presenta un elevado coste, se intenta minimizar la cantidad de metal. Una forma de conseguirlo es mediante el uso de soportes de carbono, entre los que podemos destacar los xerogeles de carbono, derivados de una resina resorcinol/formaldehído carbonizada preparados por el método sol-gel, y que resultan altamente interesantes debido a la posibilidad de ajustar sus propiedades texturales durante el método de preparación. La porosidad, la distribución de tamaños de poro y la conductividad eléctrica son propiedades importantes de estos materiales de cara a su aplicación como soportes en pilas de combustible.

En el siguiente proyecto se ha llevado a cabo la síntesis de varios tipos de xerogeles de carbono, obtenidos modificando las condiciones de síntesis. Se ha estudiado el efecto de dichas condiciones en la conductividad eléctrica de los materiales obtenidos. Posteriormente, se han escogido tres xerogeles que se han sometido a diversos tratamientos de funcionalización con el fin de modificar su química superficial. Se ha estudiado la cantidad de grupos oxigenados que se consigue introducir en la estructura del soporte con cada tipo de tratamiento.

La caracterización físico-química de los materiales obtenidos se ha realizado mediante técnicas de desorción a temperatura programada (TPD),



microscopía electrónica de barrido (SEM), determinación de las propiedades texturales mediante fisisorción de nitrógeno y medida de la conductividad eléctrica.

Todo ello se ha llevado a cabo íntegramente en el Instituto de Carboquímica (CSIC), en el Departamento de Energía y Medioambiente, bajo la dirección de la Dra. M^a Jesús Lázaro Elorri y la codirección de Cinthia Alegre, integrantes de un grupo entre cuyas líneas de investigación se encuentra la preparación de electrocatalizadores soportados sobre materiales de carbono avanzados para pilas de combustible.

II. INTRODUCCIÓN



2. INTRODUCCIÓN

2.1 ECONOMÍA DEL HIDRÓGENO Y PILAS DE COMBUSTIBLE

2.1.1 La problemática energética

La energía es indispensable para las economías de todos los países, tanto para las actividades de sus sistemas productivos, como para los sectores finales: industria, transporte, agricultura, etc.

La mayor parte de la energía se obtiene de los combustibles fósiles, como son el carbón, el petróleo y el gas natural. Entre los tres suponen casi el 90% de la energía empleada en el mundo. La energía se obtiene al quemar estos productos, proceso en el que se forman grandes cantidades de dióxido de carbono y otros gases contaminantes que se emiten a la atmósfera, dando lugar, entre otros, al lamentablemente bien conocido y terriblemente dañino, efecto invernadero, responsable directo del cambio climático.

Estos combustibles son fuentes de energía no renovables, es decir que cantidades que han tardado en formarse miles de años se consumen en apenas minutos, lo que supone que las reservas de estos combustibles estén disminuyendo a un ritmo creciente. Es imprescindible destacar el gran error que supone quemar petróleo para obtener energía, cuando ésta podría obtenerse de otras formas y procedimientos que no sean la mera combustión de los hidrocarburos.

Por otra parte, la implantación de la energía nuclear plantea un gran debate entre detractores y partidarios de la misma. En países como Francia supone la



fuelle de energía más empleada, sin embargo, otros países desarrollados han establecido moratorias para sus programas nucleares.

Las energías renovables, si bien se encuentran en franca expansión, no pueden cubrir la totalidad de la demanda energética, por lo que no solucionan por completo la problemática energética.

En este contexto se perfila el hidrógeno como nuevo vector energético del futuro al tener el potencial de crear una economía basada en la sostenibilidad, además de conseguir reducir las emisiones de dióxido de carbono, mitigando los efectos del calentamiento global [1].

2.1.2. El hidrógeno en el contexto energético futuro

El hidrógeno posee una gran versatilidad, ya que puede obtenerse de múltiples formas (a partir de recursos primarios tanto fósiles como no-fósiles). De este modo, las infraestructuras de producción podrían adaptarse a los recursos que estén disponibles en cada región, lo cual favorece la seguridad energética y podría facilitar la transición a un sistema de energía sostenible. Hoy en día aproximadamente el 96% del hidrógeno se obtiene a partir de combustibles fósiles, como se muestra en la [Figura 1](#). Otro sistema de producción basado en fuentes no fósiles sería la electrólisis del agua (que representa el 4%), que puede llevarse a cabo mediante energía solar, eólica o hidráulica como fuentes de electricidad.

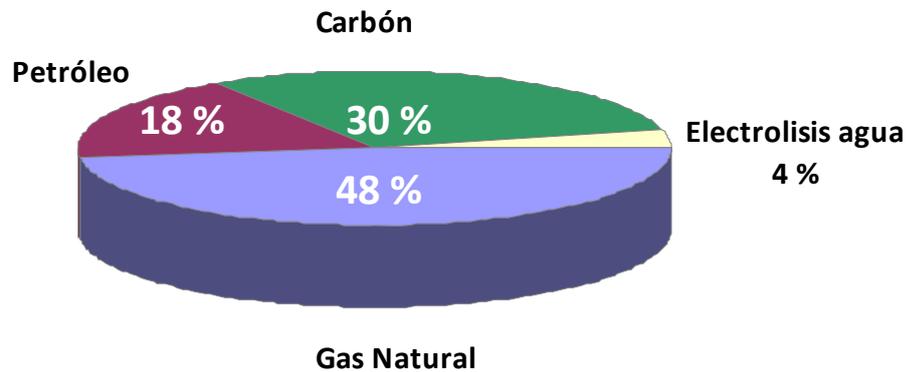


Figura 1: Producción de Hidrógeno (agencia internacional de la energía abril 2007)

La principal ventaja de obtener hidrógeno mediante electricidad generada a partir de energías renovables como la eólica, solar, biomasa o hidráulica es que constituye un proceso cíclico limpio, siendo el hidrógeno el vector energético del ciclo (Figura 2) [2, 3].

En la figura se muestra el esquema cíclico del hidrógeno. En este proceso el agua es separada en hidrógeno y oxígeno. El hidrógeno es transportado, almacenado y distribuido a los centros de consumo, donde puede ser usado para diversas aplicaciones. Después de su uso como combustible, el hidrógeno vuelve a convertirse en vapor de agua por combinación con el oxígeno, el cual es reciclado nuevamente a la tierra en forma de lluvia. Por su parte, el oxígeno producido puede ser liberado a la atmósfera, ser utilizado en industrias y ciudades, o usarse para la mejora ambiental de ríos y lagos.

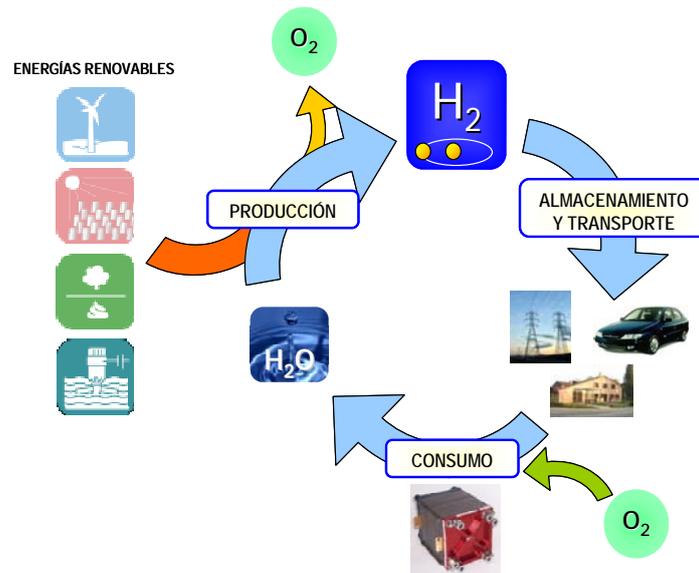


Figura 2: Ciclo ideal del hidrógeno.

Resumiendo, el hidrógeno no contiene carbono que se libere a la atmósfera; la tecnología para utilizarlo existe y su costo se va a ir reduciendo gradualmente conforme avanza la investigación, mientras el costo de descubrir y producir hidrocarburos aumenta. El efecto que tendría la utilización del hidrógeno sobre las emisiones de CO_2 se puede observar en la **Figura 3**.

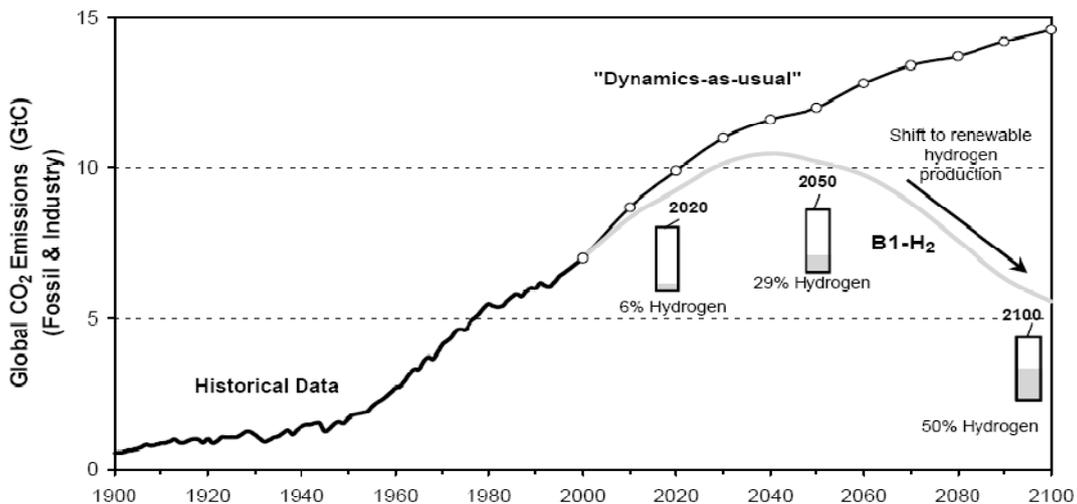


Figura 3: Previsión de descenso de emisiones de CO_2 , con una economía orientada al hidrógeno[4].



El hidrógeno, como vector energético, presenta múltiples aplicaciones como el empleo en equipos de combustión para generación combinada de calor y electricidad, su utilización en motores de combustión interna y pilas de combustible para propulsión eléctrica en el transporte; si bien estas últimas acabarían imponiéndose a los motores de combustión interna por sus innumerables ventajas. Como ventaja más notable cabe destacar su elevada eficiencia. Las pilas de combustible son dispositivos electroquímicos que convierten la energía química directamente en energía eléctrica, con lo cual se evitan las limitaciones termodinámicas del ciclo de Carnot de cualquier máquina térmica, repercutiendo en una mayor eficiencia. Además se consigue minimizar la emisión de sustancias contaminantes a prácticamente nulas [24].

2.1.3. Las pilas de combustible

Las pilas de combustible son dispositivos electroquímicos, formados por varias celdas interconectadas, que convierten directamente la energía química de un combustible en energía eléctrica de tipo continua y calor. Las pilas de combustible se diferencian de las baterías en que las últimas se pueden considerar dispositivos de almacén de la energía, en función de la cantidad de reactivos químicos que tiene la batería. Cuando estos reactivos se agotan, la batería deja de producir energía eléctrica, mientras que la pila se alimenta de forma continua.

Una pila de combustible está constituida básicamente por:

- el *ánodo*, electrodo negativo en el que se lleva a cabo la reacción de oxidación del combustible.
- el *cátodo*, electrodo positivo en el que se lleva a cabo la reducción.
- el *electrolito*, una sustancia que facilita el paso de los iones entre los compartimentos anódico y catódico, también conduce carga



iónica entre los electrodos y por lo tanto completa el circuito eléctrico de la celda. Además proporciona una barrera física para impedir que las corrientes de gas combustible y oxidante se mezclen directamente.

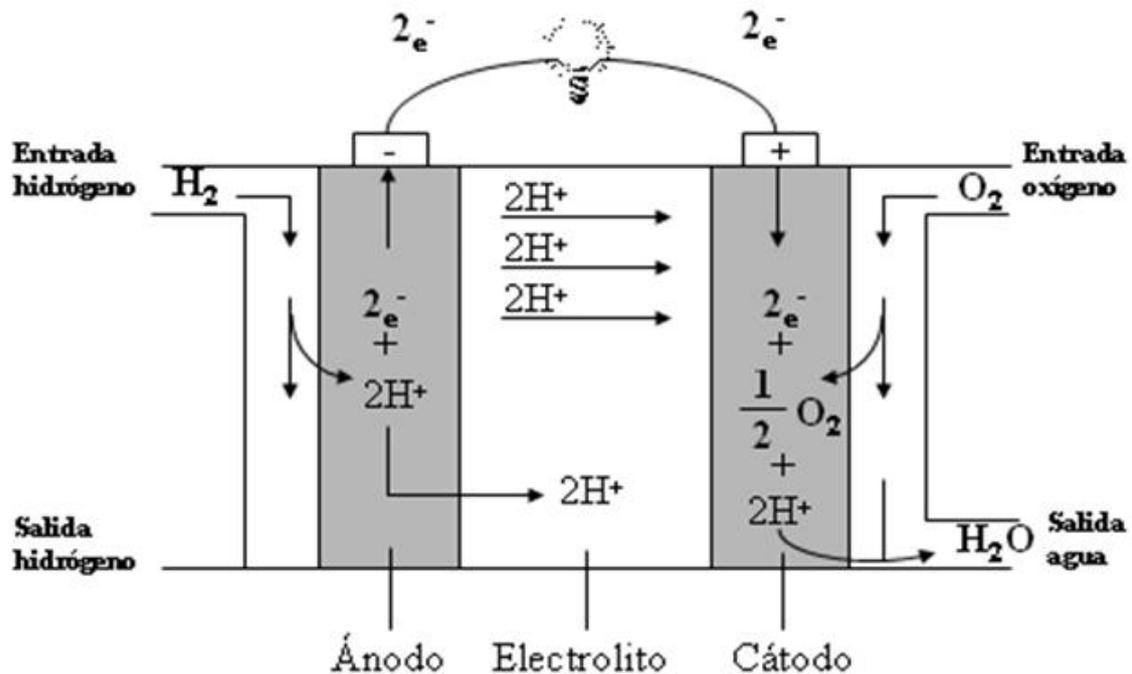
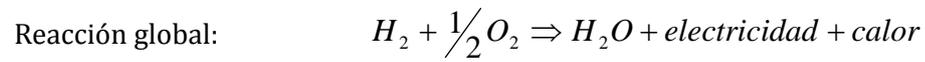
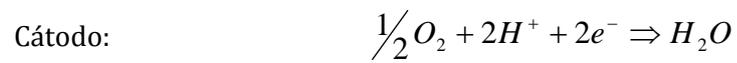


Figura 4: Esquema de una pila de combustible.

En la pila de combustible (Figura 4), el combustible gaseoso se alimenta continuamente al compartimiento anódico, mientras que el compartimiento catódico se alimenta con un oxidante.

Las reacciones electroquímicas, que varían dependiendo del tipo de pila de combustible considerado, tienen lugar en los electrodos para producir una corriente eléctrica continua. A modo de ejemplo, en una pila de combustible de membrana de intercambio protónico (PEMFC), las reacciones que tienen lugar son las siguientes:



Las pilas de combustible se pueden clasificar atendiendo a distintos criterios, entre los cuales los más comunes son su clasificación según la temperatura de trabajo y según el electrolito utilizado.



Tabla 1: Tipos de pilas de combustible con sus características y aplicaciones. [5]

Tipo de pila	Electrolito	Temperatura de operación (°C)	Combustible	Eficiencia eléctrica (sistema)	Rango de potencia/ Aplicaciones
Alcalina (AFC)	Hidróxido potásico	90-220	H ₂	35-55%	< 5 kW Puntuales
Membrana de Intercambio Protónico (PEM)	Polímero sólido (nafión)	60-100	H ₂	35-45%	5-250 kW Vehículos, portátiles
Metanol directo (DMFC)*	Polímero sólido (nafión)	20-110	CH ₃ OH	35-45%	5-250 kW Portátiles, equipos electrónicos
Carbonato fundido (MCFC)	Carbonato de potasio-litio	650	H ₂ /CO/HC reformados	>50%	200 kW-MW Propulsión naval, ciclo combinado
Ácido Fosfórico (PAFC)	Ácido fosfórico	150-220	H ₂ /HC reformados	40%	200 kW Sector terciario
Óxido sólido (SOFC)	Óxido sólido (itrio, zirconio)	800-1000	H ₂ /CO/HC reformados	>50%	2 kW-MW Aplicaciones estacionarias

*subtipo del tipo PEM.

Entre las ventajas que presentan este tipo de dispositivos, destacan:

- Bajo impacto medioambiental. Al no tener lugar combustión a alta temperatura, no se producen hidrocarburos sin oxidar, ni óxidos de nitrógeno. Asimismo, al ser un sistema de alta eficiencia, las emisiones de dióxido de carbono



por kWh se reducen drásticamente. Si el combustible de la pila se obtiene a partir de fuentes renovables las emisiones netas serían nulas. En aplicaciones portátiles y de transporte, sólo se emite agua como producto, en el punto de utilización de la energía.

- Eficiencia. Son más eficientes que cualquier sistema convencional ya que no están sujetas a las restricciones del ciclo de Carnot. La eficiencia de las máquinas de combustión interna o de vapor ronda el 40 y 50%. En las pilas sin embargo, teniendo en cuenta todas las pérdidas del sistema real, se pueden llegar a alcanzar eficiencias del 75%.

- Flexibilidad de combustibles. El combustible alimentado a la pila puede ser obtenido a partir de una amplia variedad de procedimientos y combustibles primarios, así como a partir de fuentes de energía renovables.

- Por otro lado y debido a que no tiene partes móviles, el nivel de contaminación acústica es muy reducido (< 45 db a 10 m) y puede ubicarse en lugares densamente poblados.

- Flexibilidad de operación. Una pila de combustible genera una tensión entre 0,5 y 1 voltio y puede ser conectada en serie con otras unidades para obtener la tensión deseada.

- Bajo mantenimiento, debido a que no tiene partes móviles como las máquinas de combustión interna.

Por otro lado, entre los inconvenientes de este tipo de dispositivos destacan:



- La producción, transporte, distribución y almacenamiento de las cantidades de hidrógeno que hacen falta, no está todavía resuelto (en el caso de las pilas PEM).
- Elevados costes de operación y de fabricación de las pilas.
- Vida limitada de la pila.
- La carga de combustible y puesta en marcha de los vehículos basados en pilas de combustible no es tan rápida como en el caso de los motores de combustión interna.
- La tecnología no está todavía lo suficientemente desarrollada y no hay muchos productos comerciales disponibles.

Si bien superar esta serie de contratiempos será costoso, muchos grupos de investigación en todo el mundo se encuentran hoy en día trabajando en este campo, además de multitud de empresas privadas con departamentos de I+D+i. En el sector automovilístico, prácticamente todas las marcas importantes desarrollan proyectos para el diseño de vehículos propulsados con pilas de combustible, como General Motors, Nissan, Toyota, etc.

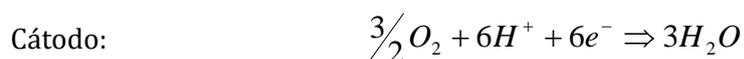
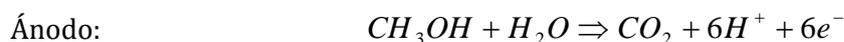
2.1.4. Pilas de combustible de metanol directo (DMFC)

Dentro de la amplia variedad de pilas existentes, el trabajo realizado en este proyecto está dirigido más concretamente a las pilas de metanol directo (DMFCs). Este tipo de pilas presenta numerosas ventajas, como son el hecho de emplear un combustible líquido, fácilmente almacenable y transportable, que se suministra



directamente en el ánodo de la pila. Este hecho, supone en sí otra ventaja, que es que podría aprovecharse la infraestructura existente para distribuir otros combustibles, como la gasolina, para suministrarlo al público; con lo que la inversión necesaria para poner en marcha un sistema basado en este tipo de pilas, se reduciría considerablemente si la comparamos con la inversión necesaria para implantar un sistema basado en pilas de hidrógeno [25].

Las DMFCs utilizan como electrolito una membrana polimérica (compuesta de ácidos sulfónicos perfluorados). El combustible, (metanol y agua) es introducido al ánodo donde se descompone en hidrógeno y dióxido de carbono. Los protones resultantes de la reacción de oxidación, pasan a través de la membrana hasta el compartimento catódico, donde reaccionan con el oxígeno del aire para formar agua [26]. Las reacciones electroquímicas que tienen lugar son las siguientes:



Como se observa, la reacción genera CO_2 como subproducto de la misma. Sin embargo, en el caso de que el metanol se obtuviera a partir de una fuente renovable, como por ejemplo biomasa, el proceso resultaría neutro en lo que respecta a emisiones de CO_2 , puesto que se reintegraría en el ciclo de vida natural de la misma [27].

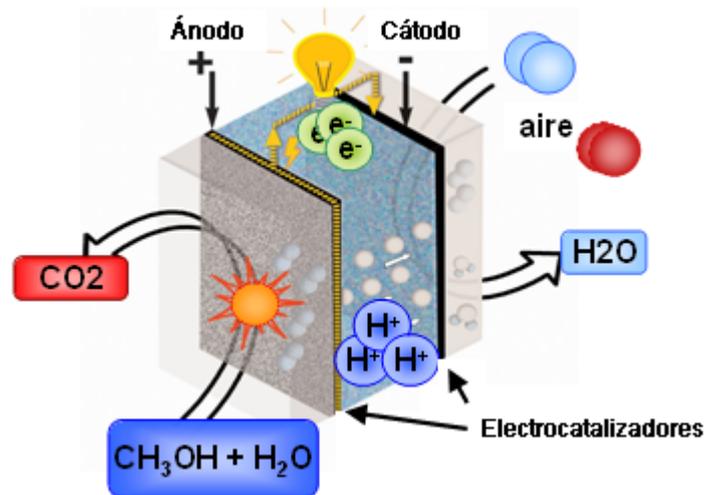


Figura 5: Esquema de una pila de metanol directo.

2.2 ELECTROCATALIZADORES Y SOPORTES PARA DMFCs

Como se ha mencionado anteriormente, las pilas de metanol directo trabajan a bajas temperaturas, por lo que, para que la reacción deseada transcurra, resulta necesaria la presencia de electrocatalizadores que favorezcan las reacciones producidas en los electrodos, tanto en el ánodo como en el cátodo. La fase activa más comúnmente utilizada es el platino, una sustancia escasa y de elevado coste.

Por este motivo, para que las pilas de metanol directo se puedan considerar como alternativa a otras fuentes de energía, se está trabajando en la mejora de la actividad electrocatalítica, buscando nuevos catalizadores con menores contenidos en metales altamente costosos, como el Pt, mediante la mejora de la dispersión de la fase activa.

En este punto, los electrocatalizadores soportados han recibido especial atención ya que la naturaleza del soporte así como la interacción entre el mismo y el metal es de extrema importancia, ya que determinan no sólo la dispersión y la



estabilidad de las partículas metálicas, sino también las propiedades electrónicas del metal [6]. En los electrocatalizadores soportados la fase catalíticamente activa se encuentra dispersa en una matriz porosa en forma de nanopartículas metálicas, lo que hace aumentar la superficie expuesta de la partícula de electrocatalizador.

Tradicionalmente se han empleado soportes como alúmina y sílica, pero desde hace unos años también se emplean materiales porosos de carbono tales como negro de carbón (Vulcan SC-72) y carbones activados, debido a su elevada conductividad eléctrica, estabilidad química aceptable y menor coste. En comparación con otros soportes, los materiales de carbono presentan multitud de ventajas como: (1) ser estables en medios ácidos o básicos, (2) resistentes a altas temperaturas, (3) presenta elevada área superficial (4) ofrecer una adecuada química superficial y por último (5) poseer la posibilidad de recuperar fácilmente la fase activa, simplemente por destrucción del soporte.

En particular, los avances recientes han permitido sintetizar varios tipos de materiales de carbono para su utilización como soportes de la fase activa de electrocatalizadores debido a que presentan buena conductividad eléctrica, química superficial modificable, buenas propiedades mecánicas y textura porosa ajustable en función de las condiciones de síntesis [28]. Entre estos materiales destacan:

- Nanotubos de carbono (CNTs)
- Nanofibras de carbono (CNFs)
- Carbones mesoporosos ordenados (OMCs)
- Grafito pirolítico altamente ordenado (HOPGs)
- Aerogeles y Xerogeles de carbono.



2.3 XEROGEL DE CARBONO

2.3.1 Introducción

Los geles de carbono son unos materiales únicos, que están siendo objeto de un gran interés desde hace más de una década debido a su gran potencial. Existe una gran diversidad de geles dependiendo de los precursores utilizados y del método de elaboración. Se trata de materiales carbonosos formados por cadenas o aglomerados tipo coloidal de partículas poliméricas, con un diámetro típico de unos 10 nm. Este tipo de nanoestructura es la responsable de unas propiedades únicas: térmicas, acústicas, ópticas, eléctricas y mecánicas. Además, son materiales que presentan una red interconectada de poros entre partículas y en las propias partículas, por lo que se trata de materiales carbonosos con un gran desarrollo textural: alta porosidad (>80%) y áreas superficiales (400-800 m²/g), y por lo tanto muy interesantes para distintas aplicaciones relacionadas con reacciones heterogéneas (catalíticas, adsorción, almacenamiento de gases, etc.). Por otra parte, se ha encontrado que presentan una conductividad térmica extremadamente baja, debido a su estructura ultraporosa, y que esta última controla también el comportamiento de este material en condensadores de doble capa eléctrica.

Pekala y col. fueron los primeros en sintetizar geles de resorcinol-formaldehído de acuerdo con el método de preparación sol-gel, de forma análoga a la síntesis existente en óxidos inorgánicos [7]. A partir de estos estudios preliminares, han aparecido gran número de publicaciones que describen tanto las condiciones de síntesis y procesado que pueden utilizarse para obtener xerogeles orgánicos y carbonosos, como los efectos de dichas condiciones en la estructura final. Todos estos trabajos han mostrado la singularidad de las propiedades físicas y químicas de los xerogeles [29].



Los xerogeles de carbono suelen tener una micro- y mesoporosidad bien desarrollada de la cual se puede controlar su tamaño medio. Dichos materiales presentan una red de partículas primarias interconectadas a escala nanométrica, con una conformación que recuerda a una estructura coralina. El tamaño de estas partículas primarias suele estar entre 3 y 25 nm. La microporosidad se localiza en el interior de dichas partículas primarias, mientras que los meso- y macroporos se forman en los espacios vacíos entre estas partículas [8]. Una de las ventajas de los xerogeles de carbón como materiales porosos es la posibilidad de controlar el volumen de microporos y mesoporos de forma independiente. Las características texturales dependen de la naturaleza y la concentración de los precursores, del proceso de curado, método de secado y de las condiciones de carbonización [9].

2.3.2 Método de síntesis

Partiendo de las condiciones iniciales óptimas, se produce la polimerización catalizada y endotérmica [9] de los precursores para formar la estructura conocida como aquagel o liogel. La estructura y características del gel carbonoso dependen bastante de esta reacción y de las condiciones en las que tiene lugar. Las principales reacciones entre el resorcinol y el formaldehído son las reacciones de adición para formar grupos hidroximetil, y la condensación posterior de estos grupos para formar grupos metileno y puentes metilén-éter como puede verse en la [Figura 6](#). La adición de un catalizador de carácter básico es importante para la formación inicial de los aniones de resorcinol en la reacción de adición, activando de esta forma el anillo para formar el grupo hidroximetil, que es esencial para las siguientes reacciones de condensación. En verdad, estrictamente hablando, el carbonato de sodio (generalmente empleado como catalizador básico), no es un catalizador propiamente dicho. Su principal papel es el de aumentar el pH de la disolución acuosa resorcinol-formaldehído, aumentando la relación OH^-/H^+ . Los cationes Na^+ no intervienen en la reacción de polimerización, son los aniones CO_3^{2-} los que basifican la disolución. Si bien, se ha demostrado que la relación resorcinol/catalizador influye en las propiedades finales del gel, es decir, una

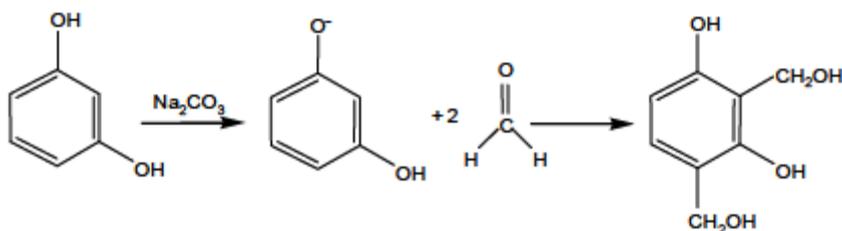


mayor o menor cantidad de catalizador, y por lo tanto, un pH más o menos básico, (que es el parámetro que en verdad influye en la propiedad final del gel), dará lugar a xerogeles con distintas propiedades físico-químicas. Por este motivo, en este proyecto mantendremos la nomenclatura de catalizador, cuando nos refiramos al carbonato de sodio, puesto que se ha llevado a cabo un estudio de la influencia de la relación R/C en las propiedades finales del gel.

Este mecanismo produce *clusters* altamente entrecruzados (7 - 10 nm) [10] como se ve en la [Figura 7](#). Tras esta etapa, las partículas del polímero comienzan a agregarse en una estructura interconectada que recuerda a un coral, la cual ocupa el volumen original de la disolución.



1. Reacción de adición:



2. Reacción de condensación:

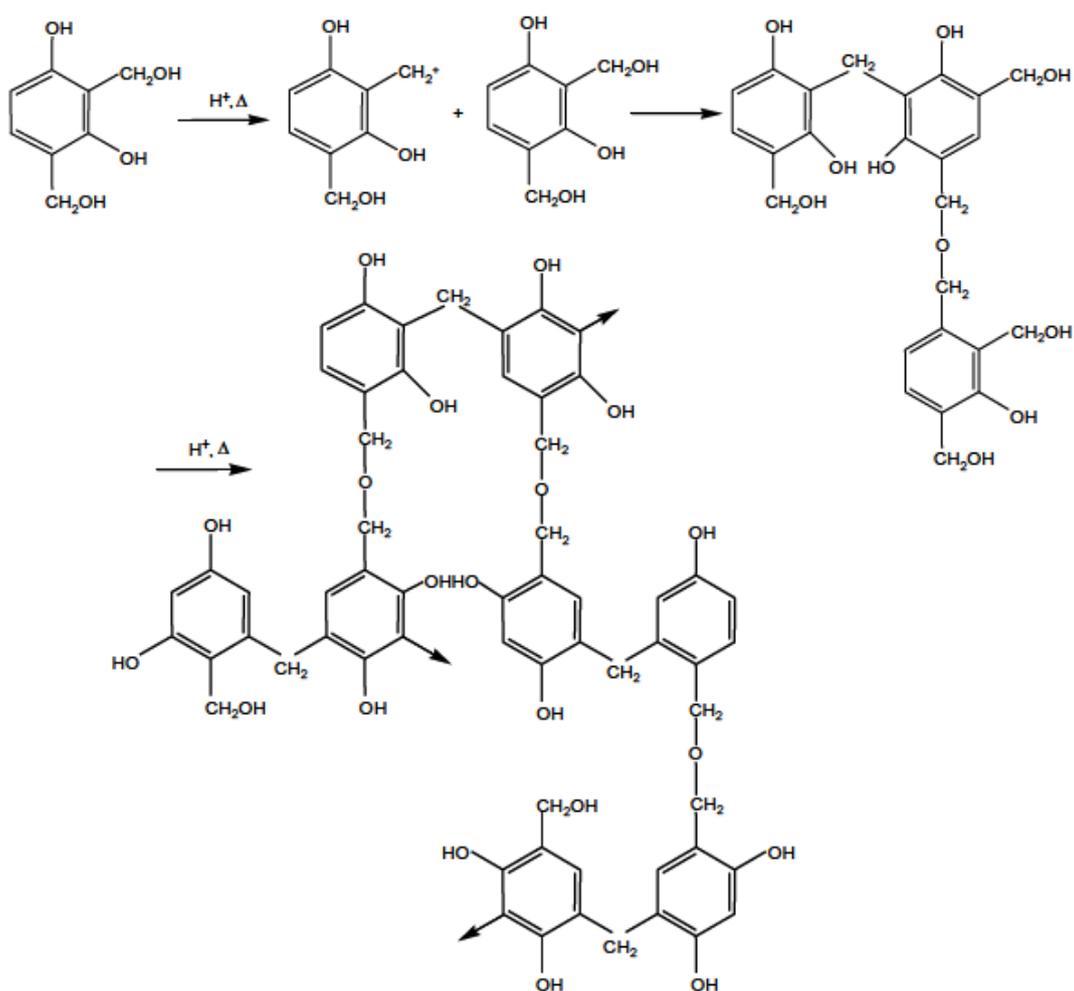


Figura 6: Mecanismo de polimerización de resorcinol y formaldehido.

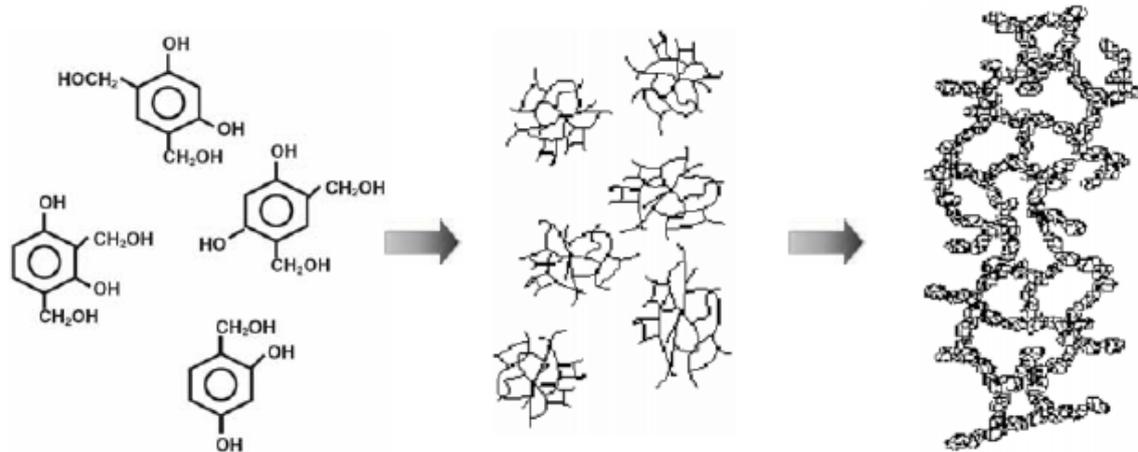


Figura 7: Proceso de formación del gel.

2.3.3 Tratamiento previo al secado

Este tratamiento consiste en la sustitución del H_2O , utilizado como disolvente, que haya podido quedar en el gel tras su curado, por un disolvente orgánico, como por ejemplo acetona.

La sustitución del disolvente evita el colapso de la estructura porosa del gel durante el secado, debido a las tensiones superficiales generadas por la evaporación del disolvente.

Para llevar a cabo este proceso, se muele el gel obtenido del curado y a continuación se lava con el disolvente orgánico. Una vez lavado se deja durante un día en reposo en presencia de dicho disolvente, y pasado ese tiempo es lavado de nuevo con el disolvente orgánico.



2.3.4 Secado

El secado del gel se puede llevar a cabo por distintos métodos, variando las características del gel en función del método escogido.

- Al aire → **Xerogeles**: Son geles muy densos y colapsados respecto a la estructura original lo que afecta fundamentalmente a los poros $> 1 \text{ \AA}$. Esto se debe a las tensiones sufridas entre las fases gas y líquida del disolvente. Un gel puede ser secado al aire sin grandes cambios en la estructura cuando tiene una resistencia mecánica suficiente para soportar las tensiones en los capilares (en la microporosidad). Esto se produce cuando se usan relaciones R/C altas (tamaños de partícula mayores de 100 nm) o cuando se realiza un reforzamiento del gel mediante inclusión de fibras de refuerzo en la mezcla inicial. Este secado es más rápido, simple y barato que cualquier otro proceso.
- Con CO₂ supercrítico → **Aerogeles**: Son geles que conservan la estructura original del gel orgánico. Esto se lleva a cabo sustituyendo el disolvente orgánico (metanol, acetona, isopropanol, etc.) de los poros, por otro con menor tensión superficial (generalmente CO₂ líquido), y posteriormente, se lleva el disolvente a condiciones supercríticas (CO₂: a 45°C y 11 MPa) donde desaparece el menisco entre las dos fases, minimizando la tensión y consiguiendo mantener la estructura porosa del gel.
- Criogénico → **Criogeles**: Este método consiste en congelar el disolvente en el interior del gel y eliminarlo mediante sublimación, sorteando la formación de una interfase vapor-líquido. Sin embargo, a pesar de que no se espera la generación



de estas interfases, sí se produce un pequeño encogimiento del gel. Son geles ligeros y mesoporosos que conservan la estructura original del gel orgánico, con superficies por encima de los 800 m²/g y volúmenes de poros superiores a los 0,55 cm³/g. Antes de comenzar este secado, es muy importante intercambiar el disolvente acuoso con otro líquido alternativo (como terc-butanol) que no tenga variaciones importantes en su densidad cuando cambia a estado sólido.

2.3.5 Pirólisis

La pirólisis del xerogel orgánico permite obtener un xerogel de carbón prácticamente puro. Este proceso suele tener lugar en un horno con un flujo de gas inerte (N₂, Ar, He). La temperatura de pirólisis suele estar comprendida entre 600 y 1000°C, aunque en algunos casos se ha realizado a temperaturas superiores como los 2100°C.

La velocidad de calentamiento debe ser pequeña para evitar grandes tensiones en el esqueleto del xerogel debido a la salida de gases desde el interior del mismo procedentes de la pirólisis de los precursores orgánicos. La pérdida de masa durante la pirólisis suele rondar el 50% dependiendo de la temperatura.

El proceso de pirólisis aumenta el número de micro y mesoporos, lo que conduce a un aumento del área superficial en los xerogel carbonosos.

2.3.6 Variables que influyen en su preparación

Como ya se ha mencionado anteriormente, las propiedades de los xerogel de carbono varían considerablemente en función de las condiciones de síntesis.



Entre las variables que más influyen en las propiedades finales del gel, encontramos:

- ◆ *pH inicial*: Puede afectar a:
 - Área superficial
 - Volumen de poros
 - Distribución de tamaño de poro
 - Tiempo de gelación
 - Nanoestructura del gel de carbono

El rango de pH de trabajo: $5,4 < \text{pH} < 7,2$

- pHs $> 7,2$ dan lugar a menos reacciones de condensación (encargadas de formar la estructura del gel). Se forman geles con débil estructura porosa (sin área superficial ni volumen de poros), además, no soportan los procesos de secado y pirólisis, lo que provoca un colapso de la estructura.
- $5,4 < \text{pHs} < 7,2$ promueven la reacción de condensación. Forman geles con un alto grado de entrecruzamiento y una estructura muy fuerte, por lo que soportan bien los tratamientos a alta temperatura, manteniendo su estructura porosa.
- pHs $< 5,4$ provoca la precipitación de los reactantes, dando lugar a materiales no porosos.



Si aumenta el pH en el rango de trabajo:

- Aumenta el área superficial y el volumen de poros de los aerogeles.
- No existe efecto significativo en área superficial de los xerogeles.
- Aumenta el volumen de poro de los xerogeles (si se usan altas densidades de los reactivos).
- Aumenta la capacitancia electroquímica de los xerogeles.

◆ *Relaciones molares de reactivos* ($R(\text{resorcinol})/C(\text{catalizador})$, $R/F(\text{formaldehido})$ y $R/W(\text{disolvente})$). Suponiendo que se lleva a cabo una disminución de todas las relaciones molares, el efecto en las propiedades de los geles finales sería:

- Aumenta o reduce el volumen de microporos (en función del pH).
- Menor número de huecos en la estructura.
- Partículas y tamaños de poro más pequeños.
- Aumento del área superficial de los xerogeles.

En la [Figura 8](#) se puede ver el efecto de la relación R/C en la estructura del gel.

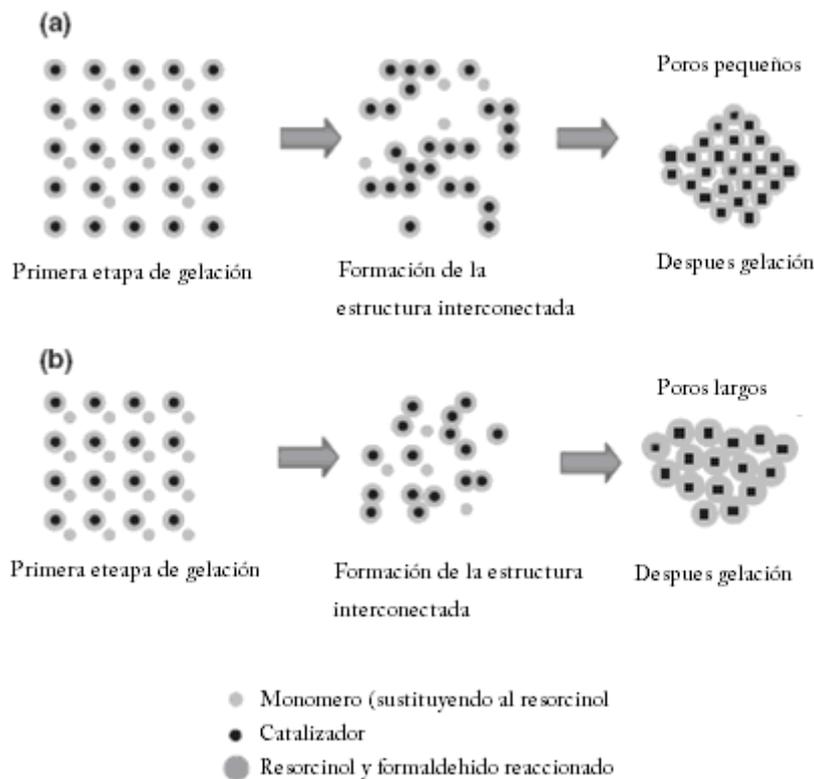


Figura 8: a) Baja relación R/C. b) Alta relación R/C.

- ◆ *Efecto de la cantidad de catalizador:* La cantidad de catalizador utilizada influye en la polimerización del gel y por tanto en la morfología del mismo, como puede verse en la [Figura 9](#).
 - Altas concentraciones de catalizador: geles muy polimerizados (frágiles, duros y rígidos).
 - Bajas concentraciones de catalizador: polimerización parcial (geles duros por fuera, blandos por dentro).

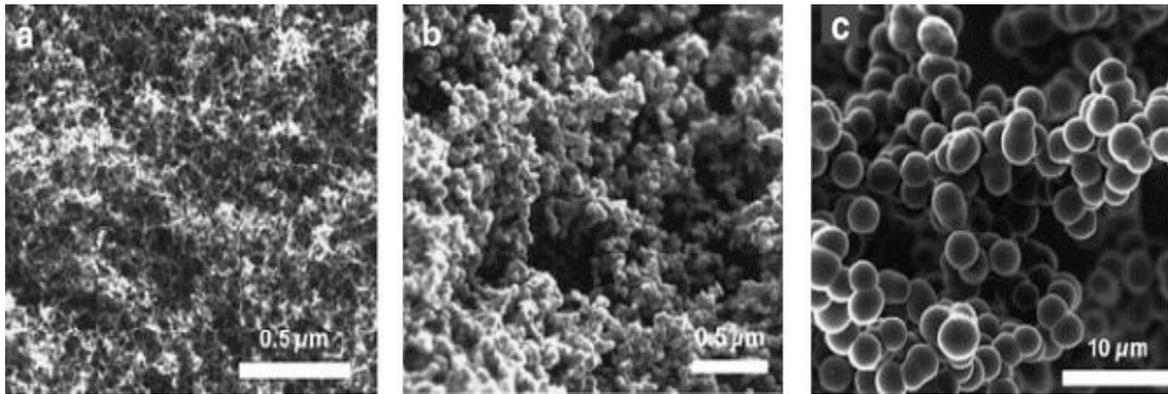


Figura 9: Fotografías SEM de aerogeles de carbono sintetizados con:

- a) *Baja relación R/C básico*
 - b) *Alta relación R/C ácido.*
 - c) *Baja relación R/C ácido.*
- ◆ *Efecto de la temperatura de pirólisis:* Un aumento de la temperatura de pirólisis:
- Reduce el contenido en oxígeno
 - Disminuye el área superficial ($T > 600\text{ }^{\circ}\text{C}$)
 - Reduce el volumen de poro
 - Aumenta el tamaño de la distribución de microporos, si se usan relaciones R/C bajas.
 - Favorece la conductividad eléctrica ($T > 750\text{ }^{\circ}\text{C}$)

Una vez descritas las variables que influyen las propiedades finales de los xerogeles, se procederá a describir el procedimiento experimental llevado a cabo.

III. EXPERIMENTAL



3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

En el siguiente proyecto, se ha llevado a cabo la síntesis de diversos xerogeles de carbono, preparados bajo distintas condiciones de síntesis, lo que ha dado lugar a materiales con distintas propiedades físico-químicas. Una vez sintetizados todos los xerogeles objeto de estudio, se seleccionaron tres materiales con distintas propiedades, para someterlos a diversos tratamientos de funcionalización, con el fin de modificar la química superficial de los materiales carbonosos. Se ha estudiado la influencia de las condiciones de síntesis en las características texturales y estructurales del material resultante, su química superficial y además la conductividad eléctrica de los mismos, puesto que dicha propiedad es una de las más determinantes del comportamiento del catalizador en una pila de combustible.

A continuación se describe el método experimental seguido, así como las condiciones de síntesis empleadas (recogidas en la [Tabla 2](#)).

3.1 PROCEDIMIENTO SOL-GEL DE POLICONDENSACIÓN

Se preparó una disolución con las cantidades necesarias de precursor, catalizador y disolvente, que se agitó hasta su completa disolución. En esta primera etapa, la presencia del catalizador, es la responsable de la desprotonación del precursor, lo que le permite el comienzo de la reacción de polimerización al añadirse el volumen requerido de formaldehído (ver [Figura 6](#), pág. 28). A continuación se ajustó el pH a 6 con una disolución 2N de HNO₃. Dicho valor de pH se determinó como el óptimo para obtener un material carbonoso con determinadas propiedades finales, en un estudio previo del grupo de investigación en el que se ha llevado a cabo el presente proyecto.



Una vez ajustado el pH, se mantuvo la mezcla en agitación magnética durante 30 minutos, transcurridos los cuales, se trasvasó a unos viales de vidrio cerrados de 250 mm de largo por 15 mm de diámetro dentro de los cuales tuvo lugar la gelificación y curado de los geles orgánicos. Para llevar a cabo estas dos etapas, se mantuvieron los viales cerrados 24h a temperatura ambiente, 24h a 50°C y 120h a 85°C.

A continuación se muestran diversas fotografías del proceso de curado de los distintos xerogeles sintetizados.



Figura 10: Muestras antes de comenzar el curado.

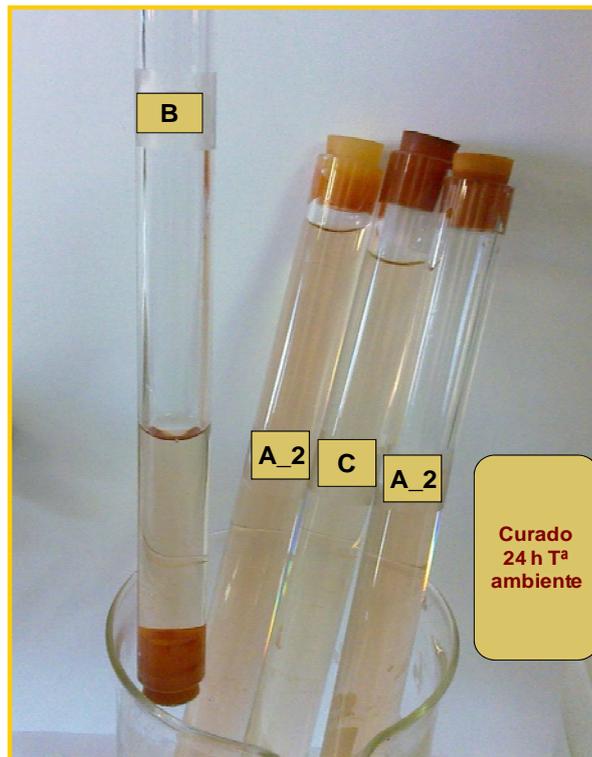


Figura 11: Muestras después de la primera etapa de curado.

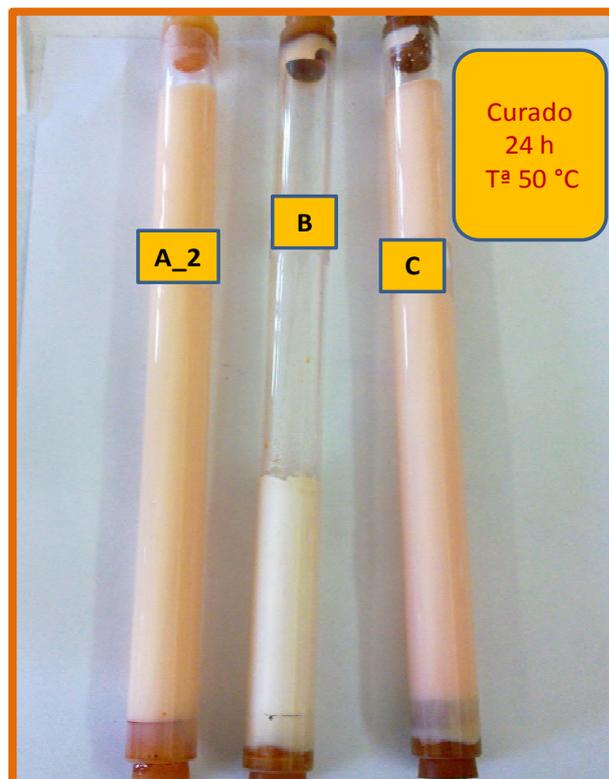


Figura 12: Muestras después de la segunda etapa de curado.

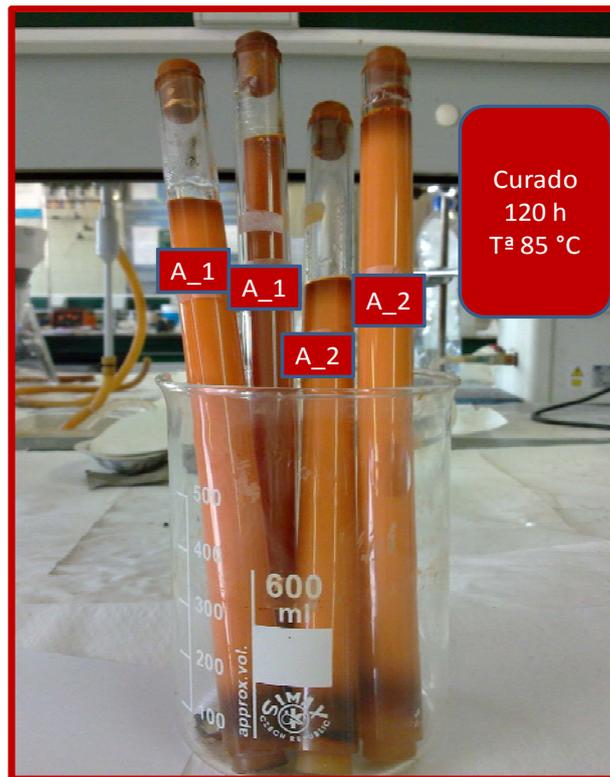


Figura 13: Muestras al final del curado.

En la [Tabla 2](#) se muestran los diversos geles preparados y las relaciones molares de reactivos empleadas en cada uno de ellos, donde:

- P/C = relación molar precursor/catalizador. El precursor empleado mayoritariamente fue resorcinol, salvo en el caso de la muestra E que se empleó **pirogalol**.
- P/F = relación molar precursor/formaldehído.



Tabla 2: Relaciones molares de los distintos geles sintetizados.

Muestra	P/C	P/F	Disolvente	Catalizador
A_1	50	0.25	Agua	Na ₂ CO ₃
A_2		0.50		
A_3		1.00		
A_4		0.50	Acetona	H ₂ SO ₄
A_5			Agua	
B	800	0.50	Agua	Na ₂ CO ₃
C	1500			
E*	0.33	0.33	Agua	H ₂ SO ₄

Una vez gelificados y curados los distintos geles orgánicos, se procedió a realizar un tratamiento previo al secado, consistente en la sustitución del disolvente utilizado, por acetona. Como se explicó anteriormente la sustitución del disolvente, evita que durante el secado, las tensiones producidas en los poros, colapsen la estructura del gel, al ser la tensión superficial de la acetona considerablemente menor que la tensión superficial generada por el agua en los poros.

Para llevar a cabo este proceso, se molió el gel obtenido del curado y a continuación se lavó con acetona. Una vez lavado, se mantuvo sumergido en acetona durante 3 días, remplazándola cada día con acetona fresca.



Figura 14: Muestra A_2 después del lavado

Tras esta etapa, se procedió al secado en estufa de los geles obtenidos durante 5 horas a 65°C, y 5 horas a 108°C.

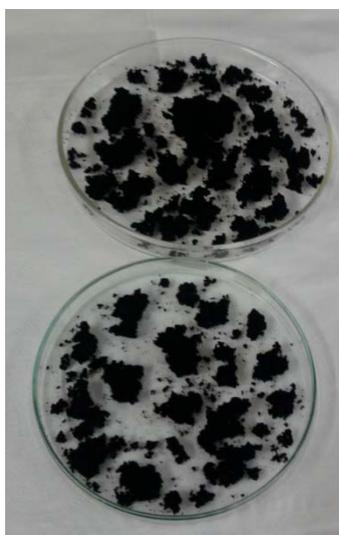


Figura 15: Muestra A_2 después del secado.

Por último, se llevó a cabo la pirólisis de los xerogeles orgánicos para transformarlos en xerogeles de carbono. Dicho proceso se llevó a cabo en un cilindro fabricado en acero (como se muestra en la [Figura 16](#)), haciendo pasar una corriente de 100 mL/min de N₂ con calentamiento desde temperatura ambiente



hasta 100°C con una rampa de temperatura de 5°C/min. Alcanzada esta temperatura, se mantuvo la misma durante 30 min, para eliminar la posible humedad que tenga el material. Posteriormente, se calentó hasta 800°C durante 3 horas aplicando la misma rampa de temperatura.



Figura 16: Planta donde se lleva a cabo la pirólisis.

3.2 FUNCIONALIZACIÓN

Una vez carbonizados los xerogeles, se seleccionaron tres muestras con diferentes propiedades texturales con el fin de someterlas a diversos tratamientos de funcionalización. La finalidad de la funcionalización consiste en la creación de grupos oxigenados superficiales de manera que estos puedan servir de anclaje para el metal que actuará como fase activa del electrocatalizador [11].



En el presente proyecto, se han llevado a cabo tres tratamientos de funcionalización distintos, para estudiar el efecto de cada uno de ellos en la química superficial del soporte. Los tratamientos realizados fueron:

- i) Oxidación en fase gas (5 % O₂)
- ii) Oxidación en fase líquida (HNO₃)
- iii) Oxidación con una disolución 7M de HNO₃ en un equipo de extracción Soxhlet.

A continuación se detallará en qué consistieron dichos tratamientos:

i) **Oxidación en fase gas (5 % O₂):** El tratamiento se llevó a cabo introduciendo la muestra en un reactor de cuarzo haciendo pasar un caudal de 200 mL/min de una mezcla al 5% de O₂ en N₂, aumentando la temperatura hasta 400 °C, con una rampa de temperatura de 10 °C/min, durante 5 horas.

ii) **Oxidación en fase líquida con ácido nítrico (HNO₃):** Se empleó HNO₃ (65%) durante dos horas. Se pesaron 3 g de muestra carbonosa, a la que se le añadió 80 mL de agente oxidante (ya sea HNO₃ 2M o HNO₃ (65%)), se mantuvo en agitación magnética y con reflujo durante el tiempo requerido. Transcurrido el tiempo de oxidación, se filtró la disolución y se lavó con abundante agua desionizada para eliminar los restos de ácido, hasta obtener pH neutro. Por último, se secó la muestra en una estufa a 108 °C durante 24h.

iii) **Oxidación con una disolución 7M de HNO₃ en un equipo de extracción Soxhlet:** El instrumento consiste en un matraz de base redonda que contiene el disolvente volátil, en este caso una disolución de 300 ml de HNO₃ 7M, un contenedor intermedio de vidrio en el cual se coloca la muestra dentro de un



cartucho que está abierto en su parte superior siendo poroso al disolvente y a la posterior disolución del analito unido a un refrigerante de vidrio (ver [Figura 17](#)).



Figura 17: Montaje soxhlet.

El matraz se calentó en un baño con aceite de silicona hasta 150°C , de tal forma que el disolvente se evaporó. El vapor del disolvente atravesó el cartucho que contiene la muestra ascendiendo por el contenedor hasta el refrigerante. Cuando el vapor del disolvente llegó al refrigerante, condensó y cayó en forma líquida de nuevo en dirección al matraz pero, en su camino, este golpeó con la muestra oxidándola. Transcurrido el tiempo de oxidación, se extrajo el contenido del cartucho (muestra oxidada + restos de disolvente), se filtró y se lavó con abundante agua desionizada para eliminar los restos de ácido, hasta obtener pH neutro. Por último, se secó la muestra en una estufa a 108°C durante 24h.



3.3 CARACTERIZACIÓN

3.3.1 Fisisorción de nitrógeno

La adsorción física de gases y vapores en sólidos es una de las técnicas más usadas para el estudio de la textura porosa de sólidos de todo tipo. En la caracterización de la textura porosa de un sólido los parámetros a determinar son el área superficial (o superficie específica), el volumen de poros y la distribución de tamaño de poros de las muestras mediante el estudio de las llamadas “isotermas de adsorción”.

El análisis de estos resultados puede llevarse a cabo a través de varios métodos semiempíricos. En el presente proyecto se ha utilizado el método BET (*Brunauer, Emmett y Teller*) para calcular el área superficial específica, junto con el método *BJH* (*Barrett, Joyner y Halenda*) para el cálculo del volumen de mesoporo y el método de *t-Plot* para el cálculo del volumen de microporo.

La determinación de estos parámetros se realiza mediante la adsorción de un gas (N_2 , CO_2 , hidrocarburos, etc.) a temperatura constante, en este caso N_2 a 77 K, obteniéndose así la isoterma de adsorción. Dicha isoterma se determina bien gravimétricamente (donde se mide la ganancia de peso experimentada por la muestra como consecuencia de la adsorción, a cada presión relativa de gas), y/o bien volumétricamente (donde la cantidad adsorbida se calcula mediante la aplicación de las leyes de los gases a la presión y volumen de adsorbato antes y después de la adsorción). Con la isoterma de adsorción de N_2 se obtiene información de poros inferiores a 20 Å hasta poros de 4000 Å.



Dichos análisis se han llevado a cabo en el equipo para medidas volumétricas de adsorción *Micromeritics ASAP 2020* que se muestra en la [Figura 18](#).



Figura 18: Equipo de adsorción de gases

3.3.2 Desorción a temperatura programada (TPD)

Esta técnica de caracterización consiste en analizar las especies que se desorben de un material sólido cuando se somete a un programa de temperatura entre unos ciertos valores. En nuestro caso es de gran utilidad para la determinación de la química superficial de materiales carbonosos. Para ello se hace pasar un gas inerte mientras se calienta la muestra y se analizan el CO y el CO₂ desorbidos.

Las cantidades de CO y CO₂ desorbidas a una cierta temperatura se pueden identificar con los grupos oxigenados que los generan [12]. Así pues, a bajas temperaturas los ácidos fuertes tales como los grupos carboxílicos, anhídridos y lactonas, se descomponen y producen CO₂. Por otro lado los grupos básicos, neutros y los ácidos débiles tales como grupos fenoles, carbonilos y quinonas se descomponen en CO a elevadas temperaturas (como se muestra en la [Figura 19](#)).

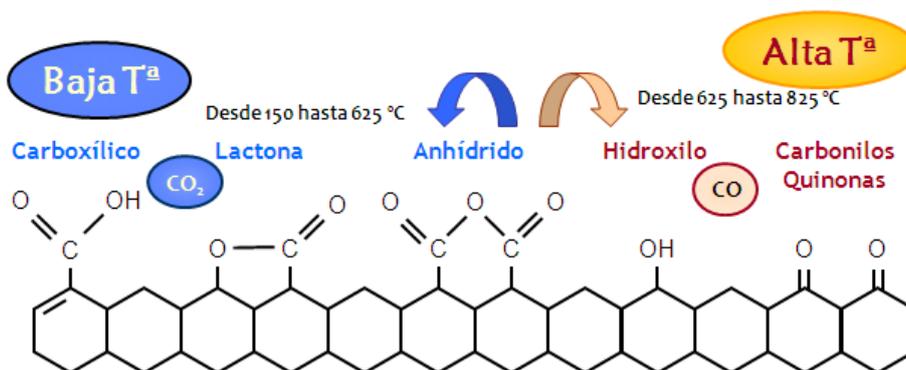


Figura 19: Grupos ácidos y básicos observados en TPD

El equipo utilizado para los análisis TPD es un Micrometrics Pulse Chemisorb 2700. El reactor utilizado es de lecho fijo, fabricado en cuarzo con forma de U por el que se hace pasar continuamente un caudal de 30 mLSTP/min de Helio. El reactor se coloca en el interior de un horno dotado de un controlador de temperatura Micrometrics que calienta el reactor a una velocidad de 10°C/min, desde la temperatura inicial de 150°C hasta la temperatura final de 1050°C, a la que se consideran desorbidos todos los grupos que se forman durante el proceso de oxidación al que se someten los xerogeles. Los gases desorbidos de la muestra (CO y CO₂ junto con el Helio) fueron recogidos en bolsas separadas en intervalos de 100 °C y el análisis de los gases contenidos se realizó en un cromatógrafo de gases HP-5890.

Esta técnica se usa en la caracterización de depósitos carbonosos, para obtener información precisa acerca de la cantidad (por el área de los picos), estructura (por la temperatura a la que se produce la combustión) y naturaleza química (en función de las moléculas que se forman durante la combustión) de dichos depósitos carbonosos. La deconvolución de los perfiles de CO y CO₂ se llevó a cabo mediante ajuste de mínimos cuadrados, suponiendo contribuciones Gaussianas, centradas a las temperaturas correspondientes a la descomposición de



los diferentes tipos de grupos oxigenados superficiales tal y como se ha descrito anteriormente en la literatura [13].



Figura 20: *Instalación del equipo de TPD*

3.3.3 Oxidación a temperatura programada (TPO)

Los experimentos de oxidación a temperatura programada consisten en hacer pasar un gas oxidante a través de la muestra al mismo tiempo que se va aumentando la temperatura de forma programada.

Estos experimentos dan idea de la estabilidad de estos materiales, indicando la cantidad de carbono gasificado y la temperatura a la que se produce la gasificación.

Estos experimentos se llevaron a cabo en una termobalanza a presión SETARAM equipada con un sistema de mezcla de gases que permite realizar experimentos tanto a presión atmosférica como a alta presión (hasta 100 bares) en un flujo de gas de composición y caudal predefinidos.



Figura 21: Equipo utilizado para TPO

3.3.4 Conductividad eléctrica

Una de las propiedades deseadas en los soportes electrocatalíticos es que sean buenos conductores de la electricidad, por lo que resulta importante medir la conductividad eléctrica de los materiales obtenidos. La resistencia eléctrica que un material en polvo ofrece al paso de la corriente eléctrica es una combinación de las resistencias individuales tanto de los propios granos como de los contactos entre ellos. Es por ello que la medida de la conductividad de un material en polvo requiere la presurización del mismo para garantizar el contacto entre granos.

Las medidas se llevaron a cabo en un aparato que consiste en un cilindro de PVC de 60 mm de longitud y pared gruesa con un diámetro interno de 8 mm. La muestra se introduce en dicho cilindro y se presuriza con la acción de un émbolo construido en acero entre dos bases de latón, como se esquematiza en la [Figura 22](#). Ambas bases de latón están aisladas del resto del conjunto por unas piezas de PVC.

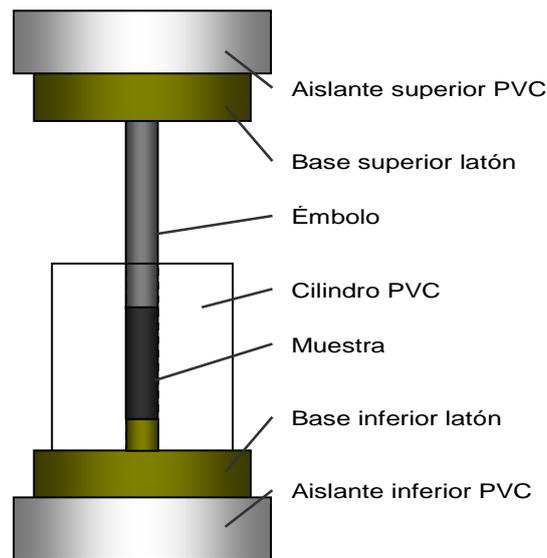


Figura 22: Esquema del dispositivo para la compresión de la muestra y medida de conductividad

En cada ensayo se sitúa aproximadamente 1 cm^3 de sólido dentro de la cámara de compresión como se muestra en la figura y se determina la altura de muestra con un micrómetro de precisión. Tras esto se hacen pasar corrientes eléctricas desde 0 hasta aproximadamente 20 mA con una fuente de alimentación ARRAY 3645A y se mide la diferencia de potencial eléctrico entre los dos extremos de la muestra con un multímetro digital ARRAY M3500A de 6 $\frac{1}{2}$ dígitos. De la pendiente de la recta potencial vs corriente se puede obtener la resistencia eléctrica, y de ahí y con la geometría de la muestra se puede calcular la resistividad y su inversa, la conductividad. Dichas medidas se efectuaron para valores de presión de 0,6MPa a 9MPa.



Figura 23: Aparato de medida de conductividad eléctrica

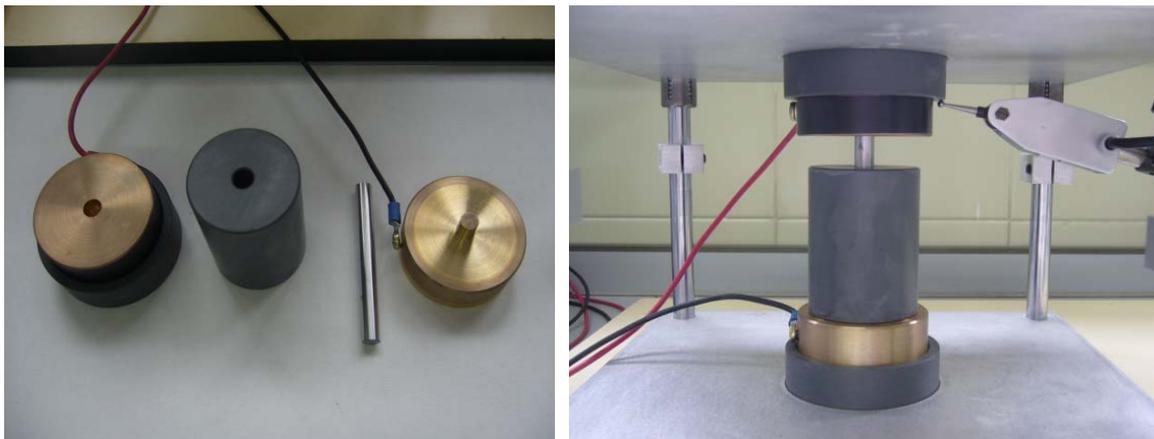


Figura 24: Izda: émbolo de acero, cilindro de PVC y soporte de latón inferior y superior desmontados. Dcha: montaje en el soporte con detalle de micrómetro de alturas

3.3.5 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

Mediante la microscopía electrónica de barrido se obtiene una imagen de alta resolución de la superficie de la muestra, lo que da datos directos acerca de la morfología, la estructura y el tamaño de la muestra, además de cierta información acerca de su composición química. La mejora de la imagen obtenida por



microscopía electrónica de barrido con respecto a la que se obtiene con un microscopio tradicional es sustancial ya que ofrece una resolución mucho mayor.

La técnica consiste en la proyección de un delgado haz de electrones acelerados (haz primario) que barre la superficie de la muestra. Debido a que la muestra es opaca a los electrones, cuando estos inciden sobre la superficie se generan dos tipos de electrones: electrones secundarios de baja energía ($E < 50$ eV) y electrones retrodispersados:

- electrones secundarios de baja energía resultan de la emisión por parte de los átomos de la muestra (los más cercanos a la superficie). Generan una imagen tridimensional de la muestra.
- electrones retrodispersados son electrones del propio haz incidente que han interactuado (colisionando) con los átomos de la muestra y han sido reflejados. Revelan diferencias en la composición química por diferencias de contraste.

Para posibilitar la emisión de electrones en caso de materiales poco conductores, se recubre la muestra con una película metálica o de carbono, de modo que se evita que la muestra se cargue al ser irradiada. Para poder visualizar esta información, tanto la señal electrónica emitida como la radiación generada por el impacto se detectan y amplifican para dar una imagen de gran resolución y nitidez de la superficie de la muestra.

Los análisis requeridos para el presente proyecto fueron realizados en un microscopio SEM EDX Hitachi S-3400 N de presión variable (hasta 270 Pa) con analizador EDX Röntec Xflash de Si (Li).



Figura 25: Equipo de espectroscopía electrónica de barrido.

IV. RESULTADOS



4. RESULTADOS

4.1 FISISORCIÓN DE N₂

A) Variación de las propiedades texturales en función de las condiciones de síntesis

La variación de las condiciones de síntesis de los xerogeles de carbono, resulta en una modificación de sus propiedades físico-químicas. A continuación se describe cómo afectan dichas condiciones de síntesis a las propiedades texturales de los materiales objeto de estudio. Las variaciones que se han tenido en cuenta son las siguientes (en todos los casos se toma como referencia la muestra A_2, por ser aquella cuya relación P/F es la más comúnmente empleada en la bibliografía, al tratarse de la relación estequiométrica, y por haber sido previamente estudiada en el grupo):

- Relación Resorcinol/Catalizador (R/C)
- Relación Resorcinol/Formaldehído
- Disolvente
- Catalizador
- Precursor

4.1.1 Variación de la relación R/C:

A continuación se muestran los resultados obtenidos de la caracterización por fisisorción de N₂. A partir del análisis de las isothermas de adsorción de los



materiales carbonosos sintetizados, se pudo calcular el área superficial específica, que condicionará la dispersión de la fase activa (Pt) en el electrocatalizador final. También se calculó el volumen de poro y su distribución de tamaños, propiedades que intervienen directamente en la difusividad de gases y líquidos a través de la estructura porosa del sólido. Se ha calculado también el porcentaje del volumen total de poros que corresponden a la contribución por parte de los mesoporos, puesto que la presencia de este tipo de poros resulta de gran importancia en la aplicación de estos materiales como soporte de electrocatalizadores.

De la [Tabla 3](#) se desprende que las muestras A_2 y B son altamente mesoporosas, tanto en área (más del 50%) como en volumen (más del 84 %), con valores de área superficial específica ($S_{B.E.T \text{ Total}}$) alrededor de los 530 m²/g y volúmenes de poro (V_{total}) entre 1,02 y 1,79 cm³/g. El tamaño medio de poro, calculado con el método BJH, está entre 12 nm y 23 nm, dentro del rango de la mesoporosidad (2-50 nm).

En cuanto a la influencia de las condiciones de síntesis, se observa que un aumento moderado en la relación resorcinol/catalizador (muestra B) provoca una ligera disminución del área superficial específica total y del volumen de poro tal y como se encuentra descrito en estudios previamente publicados [14]. Si bien al mismo tiempo tiene lugar un aumento del tamaño medio de poro [15], lo que puede beneficiar la aplicación de este material como soporte de electrocatalizadores para pilas de combustible ya que favorece no sólo una buena deposición del metal, sino también el acceso de los reactivos a la fase activa [16].



Tabla 3: Propiedades texturales de los soportes preparados, obtenidas mediante fisisorción de N_2 .

Muestra	A_2	B	C
Área superficial (m^2/g)	533,6	528,4	404,7
Área microporosa (m^2/g)	216,7	261,9	353,1
Área mesoporosa (m^2/g)	316,9	266,5	51,6
% área correspondiente a mesoporos	59,4	50,4	12,8
Volumen Total poro (cm^3/g)	1,07	1,79	0,27
Volumen microporoso (cm^3/g)	0,11	0,15	0,20
Volumen mesoporoso (cm^3/g)	0,96	0,86	0,06
% Volumen correspondiente a mesoporos	89,4	84,9	23,9
Diámetro medio de poro (nm)	11,7	23,3	6,3

Cuando el aumento de la relación resorcinol/catalizador es más significativo (muestra A_2 vs. C), se produce una mayor disminución tanto del área superficial específica ($404,7 m^2/g$) como del volumen de poro ($0,27 cm^3/g$). El cambio más notable se aprecia en el tipo de estructura porosa que se crea. El xerogel pasa de ser eminentemente mesoporoso, a totalmente microporoso, con un tamaño medio de poro considerablemente menor, lo que a priori lo convertiría en un soporte de peores prestaciones para la aplicación considerada en este proyecto.



Cabe destacar, sin embargo, que el tamaño de poro sigue estando en el rango de los mesoporos, por lo que dicho soporte aún sería capaz de acomodar el Pt disponiendo de porosidad libre suficiente para favorecer el contacto entre los reactivos y la fase activa.

4.1.2 Variación en la relación R/F:

La variación de la relación resorcinol/formaldehído, en concreto la disminución de la misma (muestra A_1) respecto a la relación estequiométrica, (0.50) se traduce en un ligero aumento del área superficial específica total, en beneficio de la mesoporosidad. Se produce por otro lado, una pequeña disminución del volumen total de poro, así como de su tamaño medio. Por otro lado, un aumento de esta relación (Muestra A_3) conduce a la obtención de una estructura microporosa, con un bajo valor de área y volumen de poro en comparación con el resto de los materiales sintetizados. El tamaño medio de poro no pudo medirse en esta muestra, ya que no se conseguía desorber por completo el gas. Puesto que el tamaño medio de poro se calcula a partir del valor de BJH en la etapa de desorción, dicho cálculo no fue posible. Esto puede deberse a la presencia de poros del tipo “cuello de botella”, que se caracterizan por poseer un estrechamiento final que impide la desorción del nitrógeno contenido en su interior.



Tabla 4: Propiedades texturales de los soportes preparados, obtenidas mediante fisisorción de N_2 .

Muestra	A_2	A_1	A_3
Área superficial (m^2/g)	533,6	554,4	176,2
Área microporosa (m^2/g)	216,7	197,0	171,0
Área mesoporosa (m^2/g)	316,9	357,4	5,2
% área correspondiente a mesoporos	59,4	64,5	2,9
Volumen Total poro (cm^3/g)	1,07	0,93	0,103
Volumen microporoso (cm^3/g)	0,11	0,10	0,099
Volumen mesoporoso (cm^3/g)	0,96	0,83	0,004
% Volumen correspondiente a mesoporos	89,4	89,3	4,1
Diámetro medio de poro (nm)	11,7	8,9	-

4.1.3 Variación según disolvente:

La modificación del disolvente es otro factor que afecta a las propiedades finales del gel. [17]. La sustitución de agua por acetona, se traduce en una notable disminución del área total, así como del volumen de poro, sin embargo en el tamaño medio de poro la disminución que se observa es mínima. Esto puede deberse a una parcial evaporación del disolvente durante el proceso de curado, lo que podría provocar un ligero colapso de la estructura del gel, dando lugar a un material menos poroso.



Tabla 5: Resultados según variación disolvente

Muestra	A_2	A_4_800	A_4_900
Área superficial (m ² /g)	533,6	425,1	447,2
Área microporosa (m ² /g)	216,7	333,1	358,6
Área mesoporosa (m ² /g)	316,9	92,0	88,6
% área correspondiente a mesoporos	59,4	21,6	19,8
Volumen Total poro (cm ³ /g)	1,07	0,39	0,40
Volumen microporoso (cm ³ /g)	0,11	0,19	0,20
Volumen mesoporoso (cm ³ /g)	0,96	0,20	0,19
% Volumen correspondiente a mesoporos	89,4	51,8	48,6
Diámetro medio de poro (nm)	11,7	10,7	10,6

4.1.4 Variación según catalizador:

En la preparación de algunas muestras se sustituyó el catalizador básico más comúnmente empleado, Na₂CO₃, por un catalizador ácido, H₂SO₄ (Muestra A_5). La utilización de un catalizador ácido produjo una gelificación muy rápida (segundos) que resultó en un xerogel de una consistencia más dura, con estructura predominantemente microporosa.



Tabla 6: Resultados según variación catalizador

Muestra	A_2	A_5
Área superficial (m ² /g)	533,6	390,3
Área microporosa (m ² /g)	216,7	389,3
Área mesoporosa (m ² /g)	316,9	1,0
% área correspondiente a mesoporos	59,4	0,2
Volumen Total poro (cm ³ /g)	1,07	0,23
Volumen microporoso (cm ³ /g)	0,11	0,23
Volumen mesoporoso (cm ³ /g)	0,96	0,00
% Volumen correspondiente a mesoporos	89,4	1,3
Diámetro medio de poro (nm)	11,7	2,7

4.1.5. Variación según precursor:

La sustitución del resorcinol como precursor por pirogalol resultó en la síntesis de un xerogel de estructura predominantemente microporosa. Este tipo de estructura, como se ha comentado anteriormente mejora la conductividad eléctrica del material [18]. Como se observa en la *Tabla 7*, se aprecia para los xerogeles E_800 y E_900 una disminución drástica de las propiedades texturales (área superficial, volumen y tamaño de poro). Dicha disminución aún es más significativa cuando el xerogel se carboniza a 900 °C.



Tabla 7: Resultados según variación precursor

Muestra	A_2	E_800	E_900
Área superficial (m ² /g)	533,6	234,5	112,4
Área microporosa (m ² /g)	216,7	231,3	108,2
Área mesoporosa (m ² /g)	316,9	3,2	4,2
% área correspondiente a mesoporos	59,4	1,4	3,7
Volumen Total poro (cm ³ /g)	1,07	0,14	0,09
Volumen microporoso (cm ³ /g)	0,11	0,13	0,06
Volumen mesoporoso (cm ³ /g)	0,96	0,01	0,03
% Volumen correspondiente a mesoporos	89,4	5,2	28,4
Diámetro medio de poro (nm)	11,7	2,4	1,9

B) Variación de las propiedades texturales en función de los tratamientos de funcionalización.

Las propiedades texturales de los materiales carbonosos preparados, antes y después de ser funcionalizados, se analizaron igualmente mediante fisisorción de N₂. En las [Tablas 8, 9 y 10](#) se observan los valores de área superficial y volumen de poro de los tres xerogeles objeto de estudio.



Los tratamientos de funcionalización con ácido nítrico (Nc), resultan en una disminución tanto del área superficial como del volumen total de poro de los materiales, si bien dicha disminución afecta a la parte microporosa del material, lo que supone que los microporos se ensanchan hasta alcanzar el rango de los mesoporos, de ahí el aumento del porcentaje de la contribución de los mismos. Los tratamientos con O_2 (O_2) y con HNO_3 7M en un extractor Soxhlet (Sx), resultan en un aumento del área superficial específica y del volumen de poro, a expensas de parte de la microporosidad estrecha del xerogel sin funcionalizar. En el caso de la muestra A_4_Sx, no se pudieron llevar a cabo los análisis debido a problemas técnicos del instrumento Micromeritics.

Cualquiera de los tres tratamientos de funcionalización supone una mejora sustancial de las propiedades texturales de los soportes. Si bien, independientemente de la modificación de dichas propiedades, el criterio de selección más importante para las muestras funcionalizadas es la cantidad y naturaleza de los grupos superficiales oxigenados creados.



Tabla 8: Propiedades texturales del soporte A_2, obtenidas mediante fisisorción de N₂ antes y después de la funcionalización

Muestra	A_2	A_2_Nc	A_2_O ₂	A_2_Sx
Área superficial (m ² /g)	533,6	497,0	701,7	549,9
Área microporosa (m ² /g)	216,7	111,0	139,4	203,7
Área mesoporosa (m ² /g)	316,9	385,9	562,2	346,2
% área correspondiente a mesoporos	59,4	77,7	80,1	63,0
Volumen Total poro (cm ³ /g)	1,07	0,88	1,07	0,84
Volumen microporoso (cm ³ /g)	0,11	0,06	0,08	0,11
Volumen mesoporoso (cm ³ /g)	0,96	0,82	0,99	0,73
% Volumen correspondiente a mesoporos	89,4	93,4	92,4	87,3
Diámetro medio de poro (nm)	11,7	9,0	8,2	8,1



Tabla 9: Propiedades texturales del soporte B, obtenidas mediante fisisorción de N_2 antes y después de la funcionalización

Muestra	B	B_Nc	B_O ₂	B_Sx
Área superficial (m ² /g)	528,4	440,6	604,4	507.5756
Área microporosa (m ² /g)	261,9	190,1	294,6	218.3231
Área mesoporosa (m ² /g)	266,5	250,5	309,9	289,3
% área correspondiente a mesoporos	50,4	56,9	51,3	57,0
Volumen Total poro (cm ³ /g)	1.79	1.62	1,82	1.72
Volumen microporoso (cm ³ /g)	0.14	0.10	0,16	0.1
Volumen mesoporoso (cm ³ /g)	1.65	1.52	1,66	1.60
% Volumen correspondiente a mesoporos	92.2	93.8	91,3	93.0
Diámetro medio de poro (nm)	23,3	23.0	22,3	23,0



Tabla 10: Propiedades texturales del soporte A_4, obtenidas mediante fisisorción de N₂ antes y después de la funcionalización.

Muestra	A_4_800	A_4_Nc	A_4_O ₂	A_4_Sx
Área superficial (m ² /g)	234,5	sin área	367,9	
Área microporosa (m ² /g)	231,3	-	364,9	
Área mesoporosa (m ² /g)	3,2	-	2,9	
% área correspondiente a mesoporos	1,4	-	79,8	
Volumen Total poro (cm ³ /g)	0,14	-	0,22	
Volumen microporoso (cm ³ /g)	0,13	-	0,21	
Volumen mesoporoso (cm ³ /g)	0,01	-	0,005	
% Volumen correspondiente a mesoporos	5,2	-	2,3	
Diámetro medio de poro (nm)	2,4	-	2,9	

4.2 DESORCIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA (TPD)

La determinación cualitativa y cuantitativa de los grupos oxigenados creados en los tratamientos de oxidación se llevo a cabo mediante ensayos de desorción a temperatura programada. En el diagrama de barras de la [Figura 26](#) se pueden apreciar los mmoles/g de CO y CO₂ desprendidos de las formas sin oxidar y de las diferentes formas oxidadas de las muestras elegidas al someterlas a las condiciones especificadas para el análisis TPD.

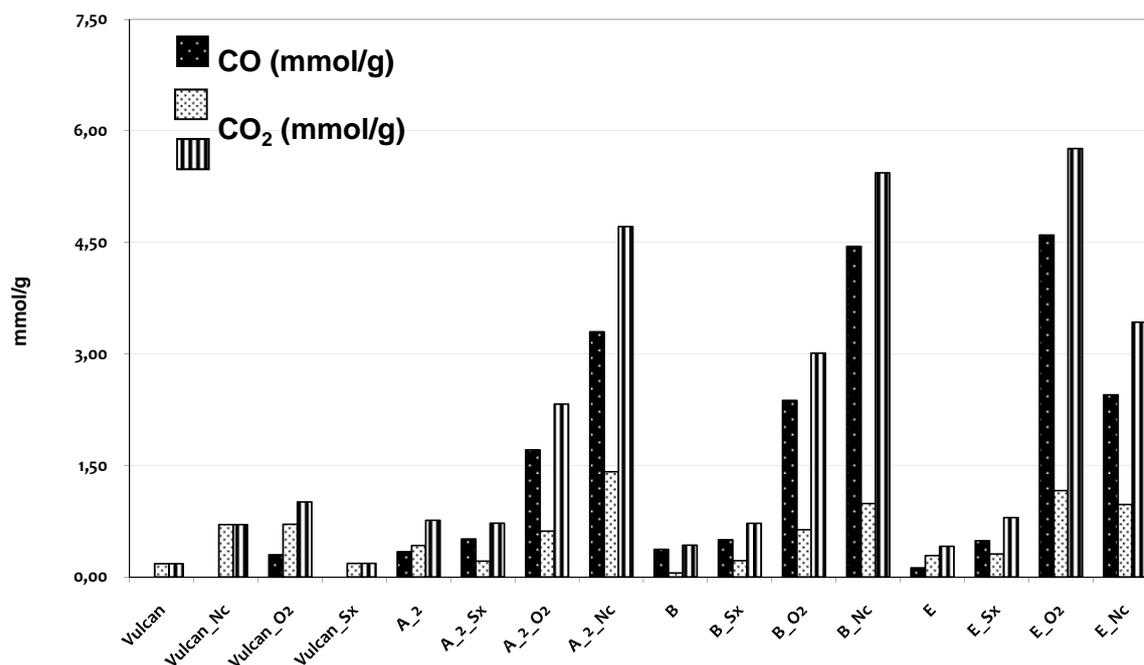


Figura 26: mmol/g de CO y CO₂ resultantes de los experimentos de desorción a temperatura programada.

Los tratamientos con HNO₃ concentrado (65%) crean la mayor cantidad de grupos superficiales oxigenados. Los tratamientos con O₂, crean menos grupos oxigenados (aproximadamente la mitad que con HNO₃ (Nc)), mientras que la oxidación con HNO₃ 7M en un extractor Soxhlet resulta la condición de oxidación más suave. En todos los casos, los grupos superficiales predominantes son carbonilos/quinonas y fenoles obtenidos tras la deconvolución de los perfiles de CO y CO₂.

En el caso del gel sintetizado a partir de pirogalol (muestra E), la funcionalización con O₂ (en fase gas) crea más grupos que la llevada a cabo con HNO₃ (c) (en fase líquida), lo que puede deberse al carácter altamente hidrófobo del material, que impide el mojado completo de su superficie con HNO₃.



Con fines comparativos, se sometió a los mismos tratamientos de funcionalización a un negro de carbono (Vulcan-XC-72R), utilizado comercialmente en la preparación de catalizadores para pilas de combustible. Como puede verse en la [Figura 26](#), los tratamientos de funcionalización consiguen aumentar la cantidad de grupos oxigenados superficiales en el negro de carbono Vulcan, (sobre todo los tratamientos con Nc y O₂), si bien, se observa claramente como su química superficial sigue siendo muy pobre, sobre todo en comparación con los xerogeles sintetizado, antes, y fundamentalmente, tras su funcionalización.

Según lo documentado en la literatura [19, 20-21, 22-23], una mayor cantidad de grupos superficiales oxigenados, y en concreto, del tipo carbonilos y quinonas, facilita la deposición de la fase activa en la superficie del soporte. Por este motivo, es previsible que los soportes sintetizados sean capaces de anclar favorablemente la fase activa en un posterior uso como soporte de electrocatalizadores. El soporte comercial, Vulcan, apenas se funcionaliza, ni siquiera con los tratamientos más severos, razón por la cual, es de preveer que ancle peor las partículas metálicas.

4.3 CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA

Una de las propiedades deseadas en los soportes electrocatalíticos es que conduzcan adecuadamente una determinada corriente eléctrica, por lo que resulta importante estimar la conductividad eléctrica de los materiales obtenidos. En el presente proyecto se ha llevado a cabo un estudio sobre el efecto de las condiciones de síntesis en la conductividad eléctrica de los materiales obtenidos.

El estudio de la conductividad eléctrica, mostrado en la [Figura 27](#), reveló diferencias debidas a las condiciones de síntesis.

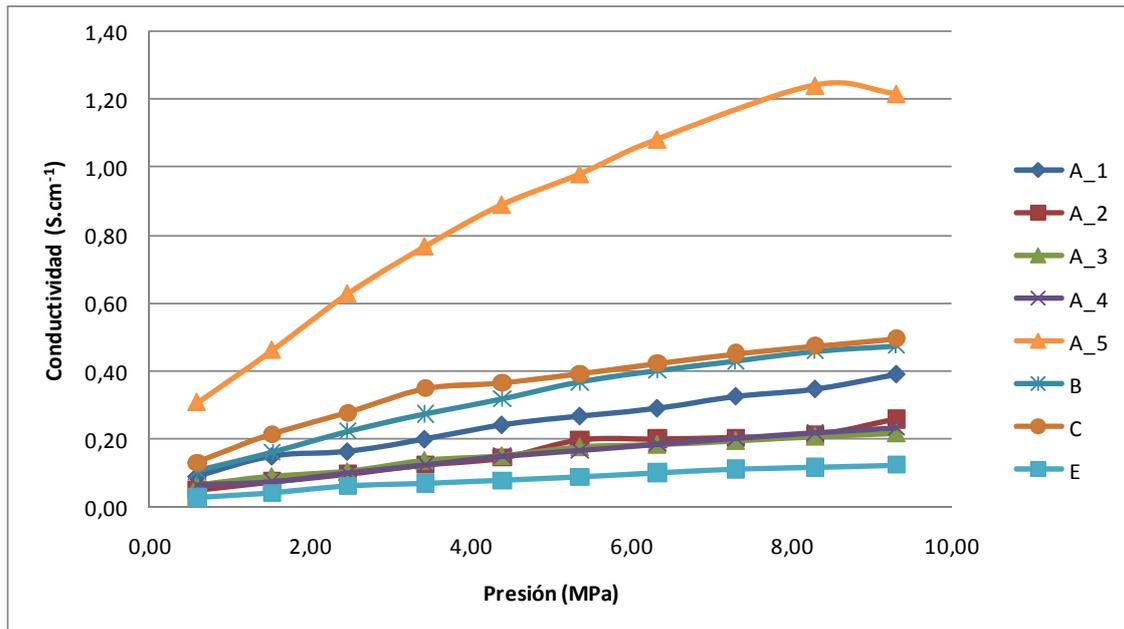


Figura 27: Medida de la conductividad de las distintas muestras sintetizadas.

La muestra sintetizada con un catalizador ácido, A_5, es la que mayor conductividad presenta, alrededor de $1,2 \text{ S.cm}^{-1}$ a la máxima presión. La estructura microporosa de éste xerogel favorece el contacto entre las partículas que lo componen, mejorando la conductividad del material. Algo similar se observa para el xerogel C, igualmente de estructura predominantemente microporosa, si bien su conductividad es menor que la determinada para el xerogel A_5, debido posiblemente al mayor desarrollo de su área superficial.

Llama la atención el valor de conductividad de la muestra B ($0,47 \text{ S.cm}^{-1}$), cuya estructura es prácticamente mesoporosa, y sin embargo alcanza valores semejantes a los de la muestra C, totalmente microporosa, esto puede ser debido a que la muestra B está dotada de una estructura más ordenada. Por último, comentar que la muestra E, cuya conductividad se esperaba mayor al emplear pirogalol como precursor según lo documentado en la literatura [18], obtuvo uno de los valores mas bajos.



Dicha muestra se sometió posteriormente a un procedimiento de pirólisis a mayor temperatura, 900^oC, lo que dio lugar a un espectacular aumento de la conductividad, como puede verse en la [Figura 28](#). Para determinar si dicho aumento se debía a la mayor temperatura de carbonización, la muestra B se carbonizó también a 900^oC. En este caso, apenas se aprecia un aumento de la conductividad (0.47 S.cm⁻¹), lo que puede deberse a que dicho aumento depende más de la estructura intrínseca del material que del grado de grafitización que se alcanza con una mayor temperatura de carbonización. A modo de referencia, se incluye en la [Figura 28](#) el valor de conductividad para el soporte de electrocatalizadores comercial más comúnmente empleado, Vulcan-XC-72R.

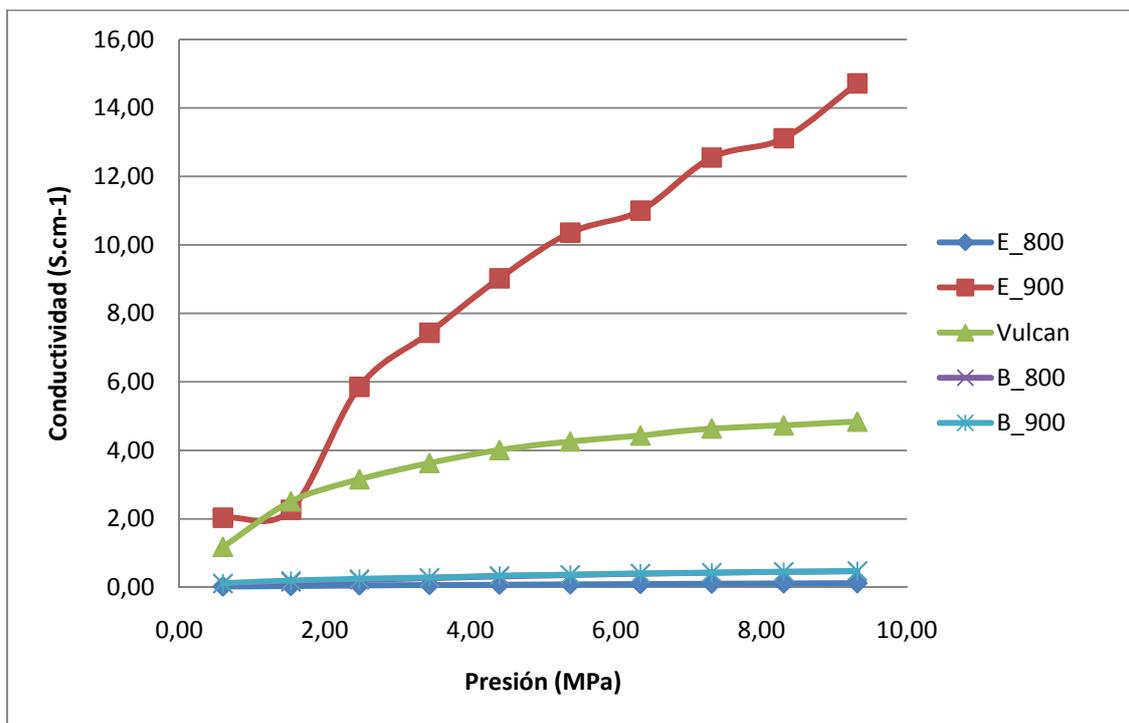


Figura 28: Medida de la conductividad para las muestras E_800 °C, E_900 °C y Vulcan-XC-72R.

Cabe destacar, que el soporte comercial posee mayores valores de conductividad (dada su estructura gráfica) que los xerogeles sintetizados en el



presente proyecto, con la excepción del xerogel E-900 que presenta valores hasta 3 veces más altos que el Vulcan a una presión entre 6 y 8 MPa.

El estudio de la conductividad eléctrica se llevó a cabo a su vez, para los soportes funcionalizados, con el fin de determinar el efecto de la funcionalización en las propiedades físico-químicas de los soportes. Como se muestra en las Figuras 29 y 30, en general los tratamientos de funcionalización disminuyen la conductividad eléctrica de los materiales. La funcionalización con O_2 es, en todos los casos, la que más disminuye la conductividad del soporte, seguida de la oxidación con ácido nítrico. En el caso de la funcionalización con HNO_3 7M en un equipo Soxhlet, se observa un aumento de la conductividad de los soportes B y E; mientras que en el caso del soporte A_2 (Figura 31), dicho tipo de funcionalización hace disminuir su conductividad.

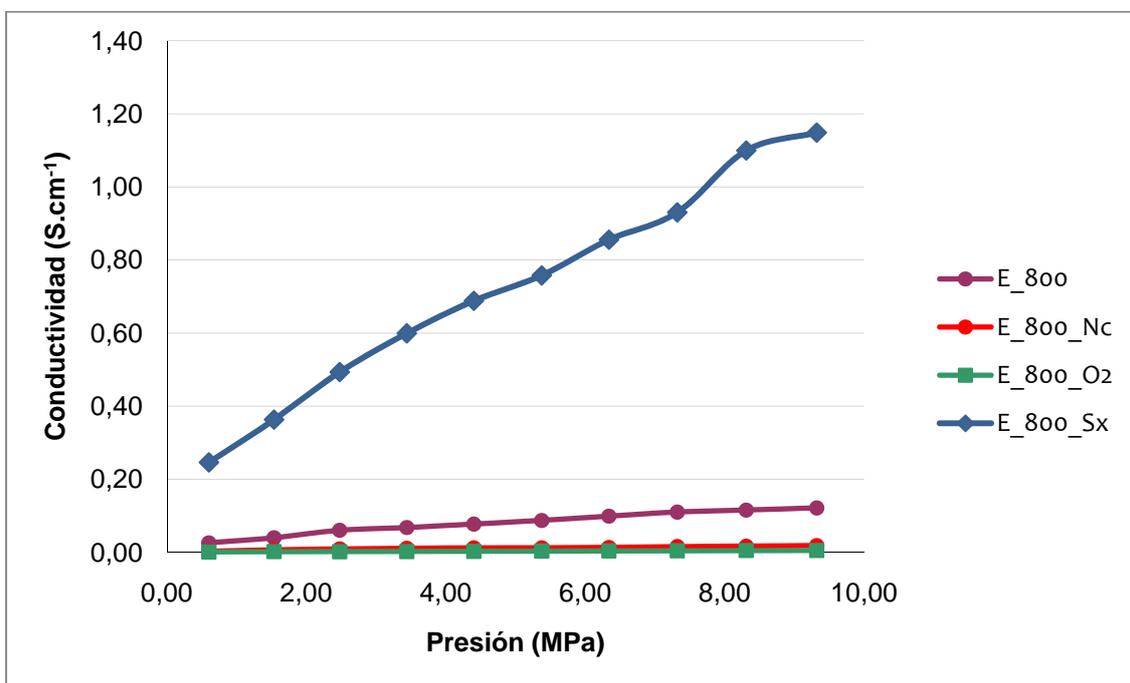


Figura 29: Medida de la conductividad de la muestra E antes y después de ser funcionalizada.

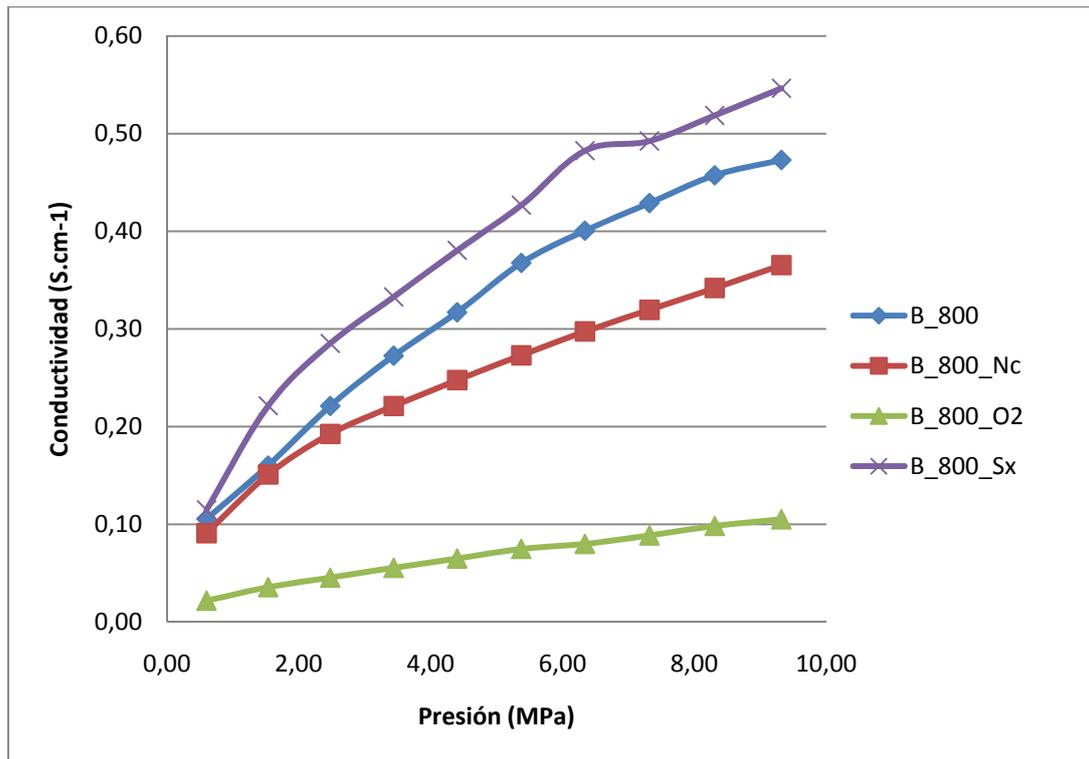


Figura 30: Medida de la conductividad de la muestra B antes y después de ser funcionalizada.

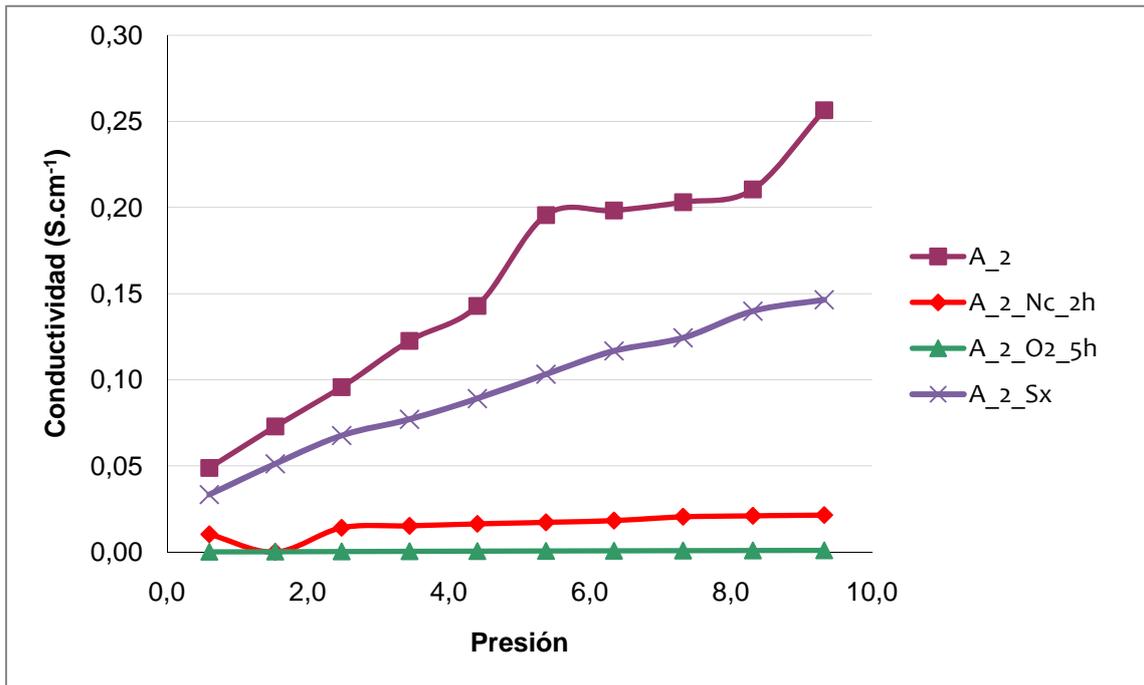


Figura 31: Medida de la conductividad de la muestra A_2 antes y después de ser funcionalizada.

4.4 OXIDACIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA (TPO)

Los análisis de oxidación a temperatura programada resultan de gran utilidad a la hora de determinar la estabilidad térmica de los materiales carbonosos y la temperatura a la cual comienzan a destruirse en presencia de una atmósfera oxidante.

En la [Figura 32](#) se comparan algunos de los xerogeles sintetizados con el soporte comercial Vulcan. Se puede observar como los xerogeles preparados presentan en general una menor resistencia a la oxidación que el Vulcan. Sin embargo, es necesario tener en cuenta que las pilas de metanol directo operan a temperaturas relativamente bajas (20-110 °C) por lo que la resistencia que presentan, en principio sería suficiente para su utilización como soporte de catalizadores en una pila de este tipo.

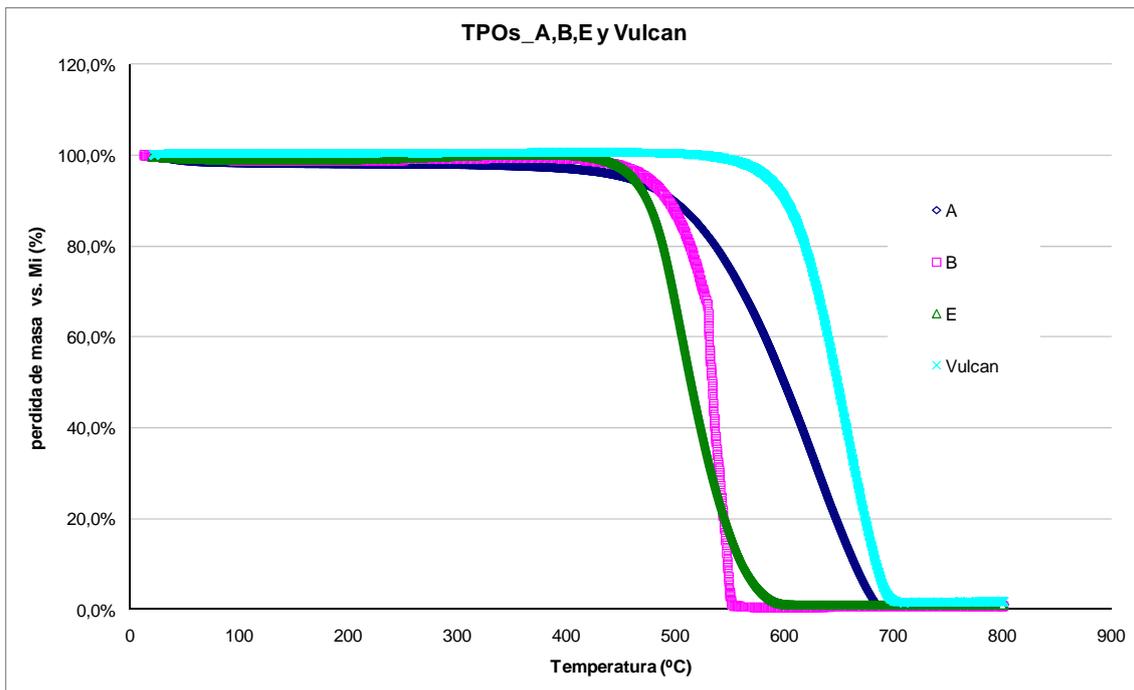


Figura 32: Resistencia a la oxidación en aire de algunos xerogeles de carbono.

En las gráficas siguientes se muestran los resultados de los análisis TPO agrupados según las condiciones de producción de los xerogeles, tanto antes como después de la funcionalización, lo que permite comparar entre sí las diferentes condiciones de funcionalización y determinar cuál es la que presenta un mejor comportamiento.

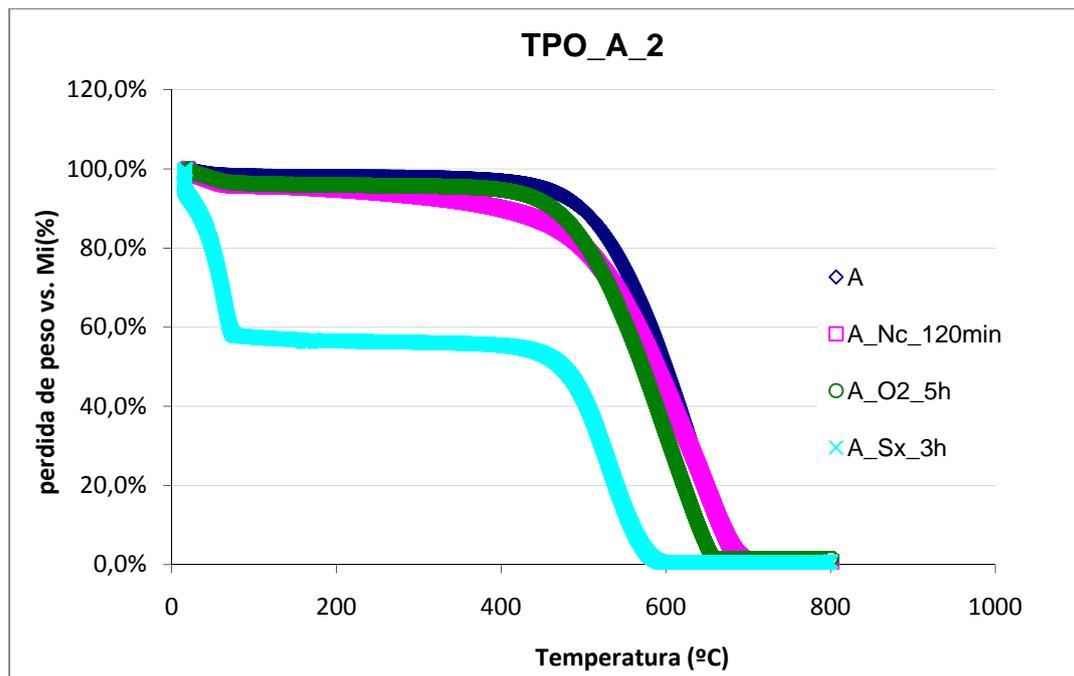


Figura 33: Resistencia a la oxidación en aire de los xerogeles funcionalizados a partir de la muestra A_2

En la **Figura 33** se muestran los resultados del análisis TPO realizados al xerogel A_2 sin funcionalizar y a sus tres formas funcionalizadas. Como se puede apreciar, los xerogeles sometidos a oxidación presentan una estabilidad térmica similar a la muestra sin funcionalizar, puesto que la temperatura a la que comienza su oxidación es prácticamente la misma, es decir, en torno a 450°C, el xerogel se oxida por completo.

Cabe mencionar que las muestras funcionalizadas con HNO₃ 7M en un extractor Soxhlet, presentan una curva en dos tramos. En la primera parte del proceso de oxidación (0°C a 50°C), sufre una fuerte pérdida de peso, estabilizándose a continuación, hasta alcanzar los 450°C, donde al igual que el resto de las funcionalizaciones y de la muestra sin tratar, es degradada por completo. Esto podría deberse a que en la funcionalización mediante este método,



se forman grupos oxigenados de menor estabilidad térmica, que se degradan más fácilmente a menores temperaturas.

En la [Figura 34](#) se representa la muestra B antes y después de los tratamientos de funcionalización. El resultado obtenido es similar al de la muestra A_2, aunque presenta una mayor resistencia, ya que la degradación completa se realiza en torno a los 500°C.

Con el xerogel funcionalizado en el extractor Soxhlet, vuelve a ocurrir lo mismo que en el caso anterior, obteniéndose una pérdida de peso inicial, que podría deberse a la degradación de los grupos oxigenados de menor estabilidad térmica.

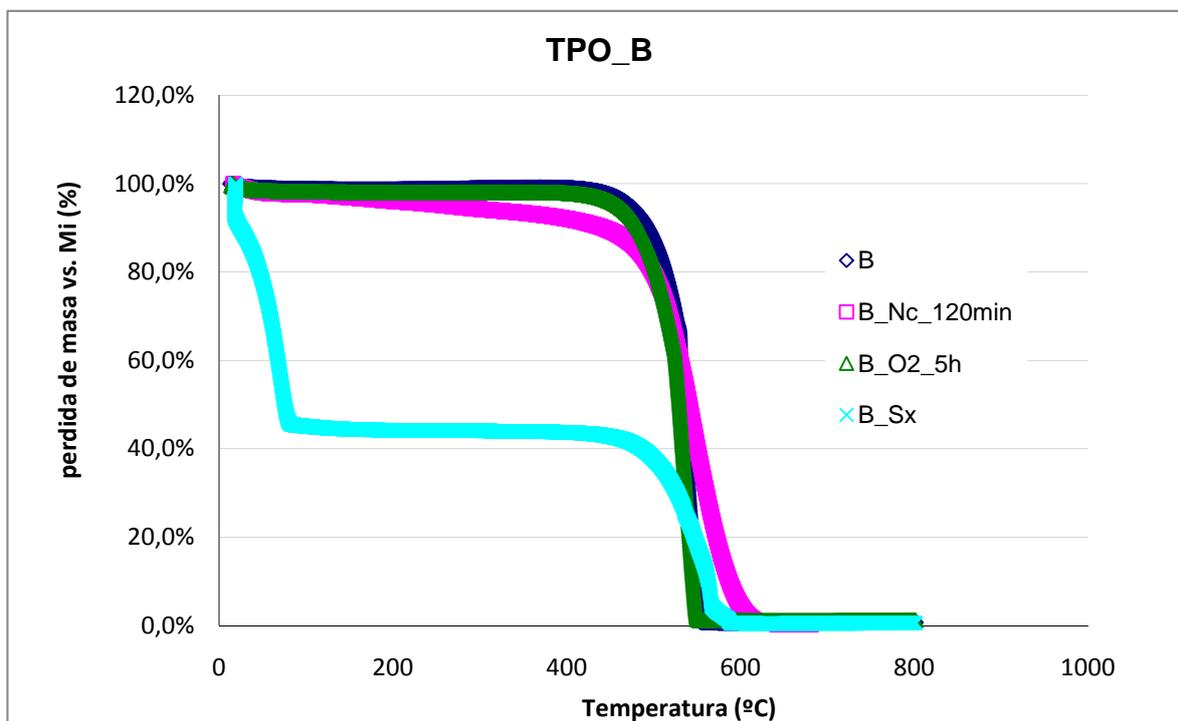


Figura 34: Resistencia a la oxidación en aire de los xerogeles funcionalizados a partir de la muestra B



En la **Figura 35** se representa la muestra E antes y después de los tratamientos de funcionalización, así como la muestra E_900 funcionalizada con O₂. Se observa que todas las muestras tienen una alta resistencia, ya que la degradación comienza en torno a los 500°C. Si comparamos el soporte E carbonizado a 800°C con el soporte E carbonizado a 900°C, se observa como la muestra carbonizada a 900°C es ligeramente más resistente a la oxidación en aire que la muestra carbonizada a 800°C. Esto puede deberse a que la muestra carbonizada a 900°C tenga un mayor orden estructural y por tanto resiste mejor la oxidación.

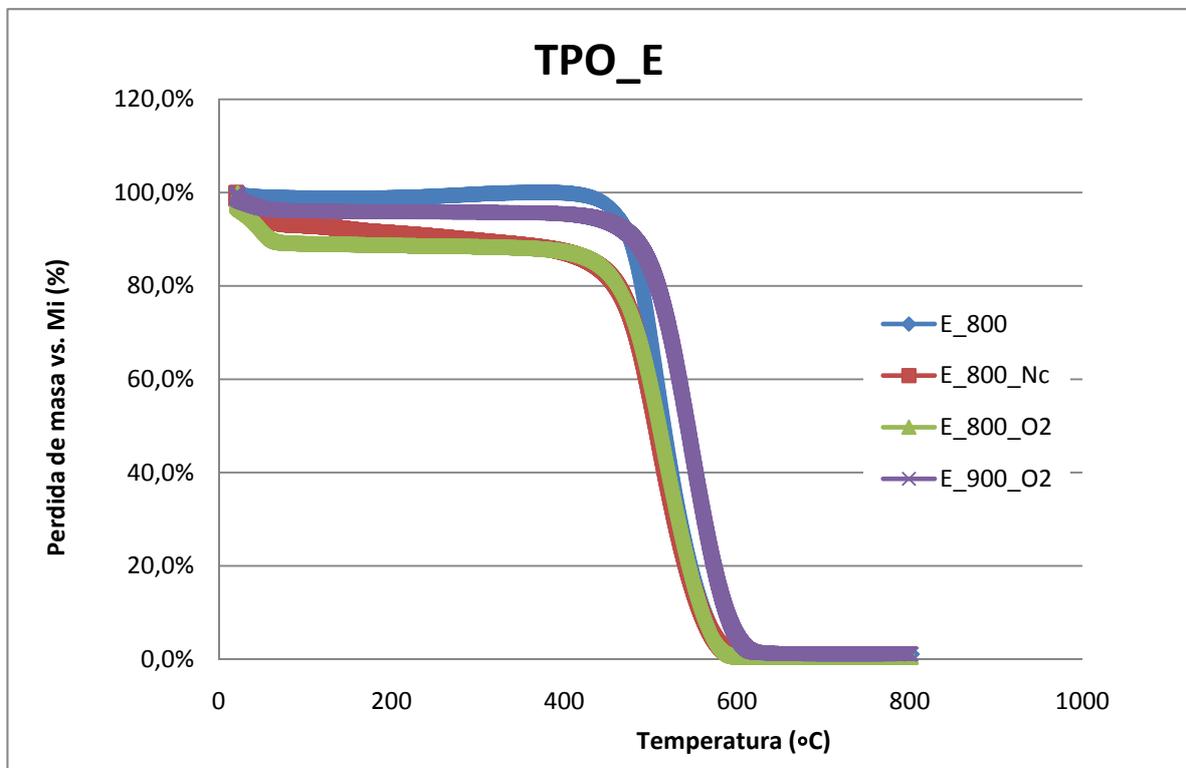
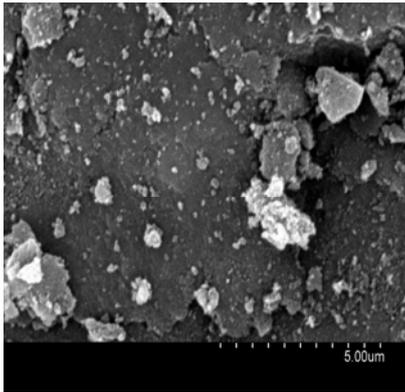


Figura 35: Resistencia a la oxidación en aire de los xerogeles funcionalizados a partir de la muestra E

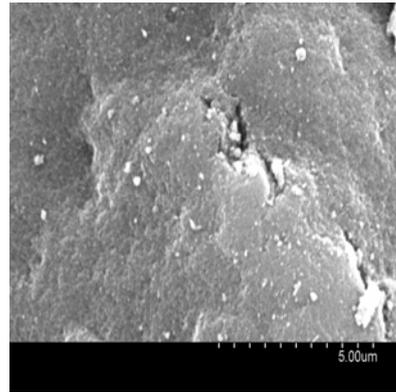


4.5 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)

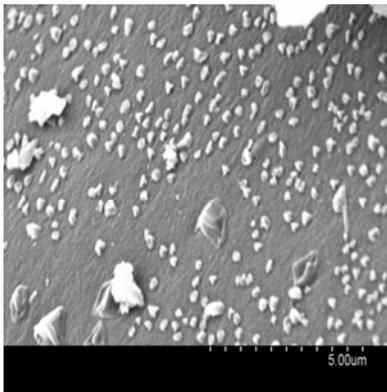
La microscopía electrónica de barrido, nos permite determinar la morfología de la muestra.



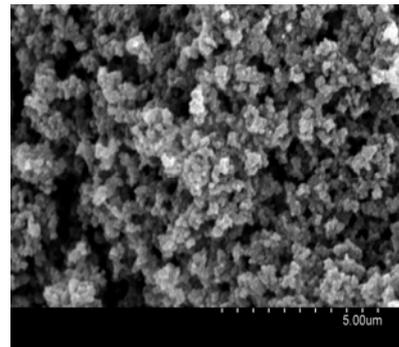
Muestra A_1



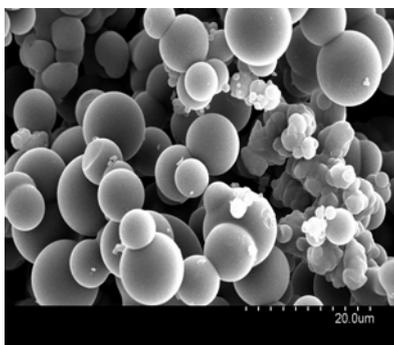
Muestra A_2



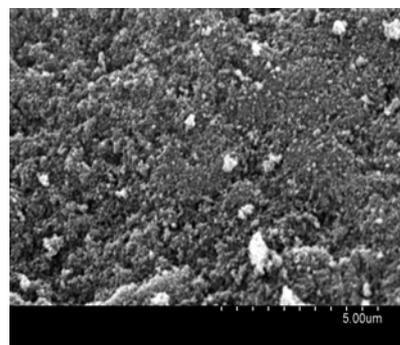
Muestra A_3



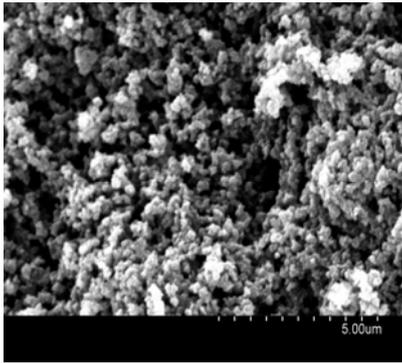
Muestra A_4



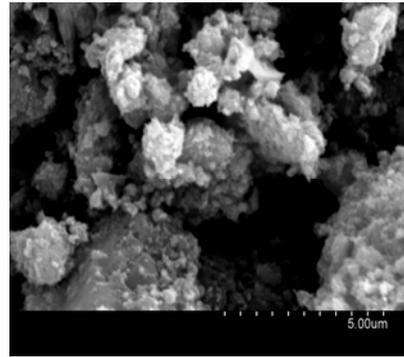
Muestra A_5



Muestra B



Muestra C



Muestra E

Figura 36: Fotografías SEM de las diferentes muestras sintetizadas.

En los xerogeles sintetizados con una relación precursor/catalizador = 50 (muestras tipo A), se puede observar tanto como en la muestra A_4 (utilizando acetona como disolvente) como en la muestra A_5 (utilizando H₂SO₄ como catalizador) presentan las partículas esféricas típicas de xerogeles cuya estructura es principalmente microporosa. Dicha morfología también se aprecia, en la muestra C, igualmente con una estructura predominantemente microporosa, si bien, puede apreciarse que el tamaño de las esferas es menor, debido al uso de una mayor cantidad de catalizador [9].

Las muestras A_2 y B, cuya textura porosa es fundamentalmente mesoporosa, presenta una morfología granulada que resulta más visible en el caso del xerogel B.

En la muestra E se aprecian cavidades de diversos tamaños, con un cierto número de partículas de forma esférica, estructura típica como ya se ha mencionado de texturas microporosas.

V. CONCLUSIONES



5. CONCLUSIONES

5.1 CONCLUSIONES

En la actualidad, y con el fin de disminuir la emisión de gases contaminantes a la atmósfera, se encuentran en desarrollo diferentes tecnologías, como las pilas de combustible, que permitan el suministro y utilización de la energía eléctrica de una forma mucho más sostenible.

En el presente proyecto se ha llevado a cabo el estudio de un material carbonoso para su utilización como soporte del catalizador en pilas de combustible, permitiendo la minimización de material catalítico, Pt, mejorando su dispersión aumentando la eficiencia de la pila y disminuyendo su coste.

De este modo se sintetizaron xerogeles de carbono con vistas a su utilización como soportes de electrocatalizadores en pilas de combustible de metanol directo (DMFCs). La síntesis de estos materiales se realizó mediante una policondensación en disolución acuosa de resorcinol y formaldehído según el método sol-gel. Se prepararon soportes carbonosos con distintas relaciones molares de precursor-catalizador, precursor-formaldehído, variando el catalizador empleado, y variando el disolvente utilizado. Los geles preparados se carbonizaron a 800°C durante 180 minutos en atmósfera de N₂. Se seleccionaron tres de las muestras sintetizadas con distintas propiedades físico-químicas con el fin de llevar a cabo varios tratamientos de funcionalización para modificar su química superficial y determinar así, qué tratamiento resulta el más adecuado de cara a un posterior uso del material carbonoso como soporte de electrocatalizadores.



Dichos tratamientos consistieron en: i) oxidación en fase gas con un 5% de O₂, ii) oxidación en fase líquida con ácido nítrico concentrado, y por último, iii) oxidación con una disolución 7M de HNO₃ en un equipo de extracción Soxhlet.

Los soportes tanto antes de la funcionalización como después, se caracterizaron mediante fisorción de N₂, desorción a temperatura programada (TPD), oxidación a temperatura programada (TPO), conductividad eléctrica y microscopia electrónica de barrido (SEM).

Mediante fisorción de N₂ se determinaron las propiedades texturales de los carbones preparados antes y después de los tratamientos de funcionalización. Se pudo observar que las muestras A_2 y B presentan mayor área superficial y volumen de poro, con tamaño medio de poro en el rango de los mesoporos. Por otro lado, las muestras funcionalizadas presentaron mayores valores de área superficial y volumen de poro entre todos los diferentes xerogeles sintetizados, con tamaño medio de poro en el rango de los mesoporos. Tras la funcionalización, los xerogeles tratados en ácido nítrico concentrado presentaron áreas superficiales ligeramente menores, debido a la destrucción parcial de la estructura porosa, debido a que en el proceso de funcionalización se ensanchan los poros existentes, se crean nuevos poros y se abren otros poros previamente inaccesibles.

La caracterización mediante oxidación a temperatura programada reveló que los xerogeles de carbono poseen una elevada resistencia a la oxidación en aire, puesto que no se observó pérdida de peso considerable hasta superados los 400°C. Por lo tanto, resultan materiales perfectamente aptos para ser usados como soportes de catalizadores en pilas de combustible considerando la operación de estos sistemas a temperaturas entre 20 y 110°C.

La química superficial de los soportes tanto funcionalizados como sin funcionalizar se determinó mediante ensayos de desorción a temperatura



programada (TPD). La cantidad de grupos superficiales oxigenados creados, depende de la severidad del tratamiento de funcionalización, siendo el tratamiento más severo la funcionalización con ácido nítrico concentrado, y el tratamiento más suave, la funcionalización con una disolución 7M de HNO_3 en un equipo de extracción Soxhlet.

En cuanto a la estimación de la conductividad eléctrica se observó que ésta depende de las condiciones de síntesis empleadas, y por lo tanto de la estructura final de xerogel. La muestra E, sintetizada empleando pirogalol como precursor y carbonizada a 900°C , presentó los mayores valores de conductividad eléctrica, superiores a los del soporte comercial Vulcan. El resto de soportes carbonosos sintetizados, presentaron menores valores que el soporte comercial.

La funcionalización de los soportes condujo a una disminución de la conductividad eléctrica, salvo en el caso de las muestras B y E funcionalizadas en el equipo soxhlet, que experimentaron un aumento de la misma.

En resumen, se han obtenido una gran variedad de xerogeles de carbono con distintas propiedades físico-químicas. Dichos materiales presentan una serie de propiedades (textura porosa, química superficial y conductividad eléctrica) adecuadas para su uso como soporte de catalizadores en pilas de combustible.

5.2 TRABAJO FUTURO

En el futuro se seleccionarán aquellos xerogeles con las mejores propiedades texturales, así como aquellos soportes funcionalizados con la mayor cantidad de grupos oxigenados superficiales, de cara a su uso como soporte de catalizadores en pilas de combustible.



Se llevará a cabo un estudio acerca de la influencia de las características del soporte (textura porosa, química superficial y conductividad eléctrica) en el comportamiento electrocatalítico de los catalizadores sintetizados.

Además se estudiarán aquellos métodos de síntesis de catalizadores más adecuados para la deposición de las partículas metálicas sobre este tipo concreto de soportes.

VI. BIBLIOGRAFÍA



6. BIBLIOGRAFÍA

6.1 ARTÍCULOS Y LIBROS

- [1] Jeremy Rifkin. *La economía del hidrógeno. La creación de la red energética mundial y la redistribución del poder en la Tierra*. Barcelona: Editorial Paidós, 2002, 324 pp., ISBN 84-493-1280-9.
- [2] A. Valero, M. Sanz, I. Zabalza. *Hidrógeno y Pilas de Combustible: Estado de la Técnica y Posibilidades en Aragón*. Departamento de Industria, Comercio y Turismo del Gobierno de Aragón, Zaragoza (2003).
- [3] M. Aguer Hortal, A.L. Miranda Barreras. *El hidrógeno, fundamento de un futuro equilibrado*. Ed. Díaz de Santos, España (2005).
- [4] L. Barreto, A. Makihira, K. Riahi. *The hydrogen economy in the 21st century: a sustainable development scenario*. International Journal of Hydrogen Energy 28, (2003), 267 – 284.
- [5] Hoogers G. *Fuel Cell Technology Handbook*, CRC Press (2003).
- [6] J.L. Figueiredo, M.F.R Pereira, P. Serp, P. Kalck, P.V. Samant, J.B Fernandes, *Development of carbon nanotube and carbon xerogel supported catalysts for the electro-oxidation of methanol in fuel cells*. Carbon 44 (2006) 2516-2522.
- [7] R.W.Pekala, D W. Schaefer. *Structure of organic aerogels. Morphology and sacling*. Macromolecules 26 (1993) 5487-5493].
- [8] Yoshizawa, N., Hatori, H., Soneda, Y., Hanzawa, Y., kaneko K., Dresselhaus, M.S., J.Non_cryst. *Structure and electrochemical properties of carbon aerogels polymerized in the presence of Cu²⁺*. Solids 2003, 330, 99.
- [9] Al-Muhtaseb, S.A., Ritter, J. A.; *Preparation and Properties of Resorcinol-Formaldehyde Organic and Carbon Gels*. Adv.Mater. 2003, 15, 101.



- [10] Pekala, RxW., Farmer. J.C., Alviso. C.T., Tan. T.D., Mayer. S.T., Miller, J.M., Dunn. B.; J. Non_Cryst. *Carbon aerogels for electrochemical applications Solids* 1998, 225, 74.
- [11] N. Mahata, M.F.R. Pereira, F. Suárez-García, A. Martínez-Alonso, J.M.D. Tascón, J.L. Figueiredo. *Tuning of texture and surface chemistry of carbon xerogels*. *Journal of Colloid and Interface Science* 324 (2008) 150–155.
- [12] J.L. Figueiredo, M.F.R. Pereira, M.M.A. Freitas, J.J.M. Órfão, *Modification of the surface chemistry of activated carbons Carbon* 37 (1999)1379.
- [13] M.J. Lázaro, M.E. Gálvez, S. Artal, J.M. Palacios, R. Moliner *Preparation of steam-activated carbons as catalyst supports J. Analytical and Applied Pyrolysis* (2007), 78, 301-315.
- [14] T. Yamamoto, T. Nishimura, T. Suzuki, H. Tamon. *Control of mesoporosity of carbon gels prepared by sol gel polycondensation and freeze drying*. *J. Non- Cryst. Solids* 288 (2001) 46-55.
- [15] S.A. Al-Muhtaseb, J.A. Ritter. *Preparation and properties of resorcinol-formaldehyde organic and carbon gels*. *Adv. Mater.* 15 (2003) 101-114.
- [16] C. Arbizzani, S. Beninati, E. Manferrari, F. Soavi, M. Mastragostino. *Cryo- and xerogel carbon supported PtRu for DMFC anodes*. *J. Power Sources* 172 (2007) 578-579.
- [17] S. Berthon et al. *DLS and SAXS investigations of organic gels and aerogels*. *Journal of Non-Crystalline Solids* 285 (2001) 154-161)
- [18] L. El Mir, S. Kraiem, M. Bengagi, E. Elaloui, A. Ouederni, S. Alaya. *Synthesis and characterization of electrical conducting nanoporous carbon structures*. *Physica B* 395 (2007) 104-110.
- [19] C. Prado-Burguete, A. Linares-Olano, F. Rodríguez-Reinoso, and C. Salinas-Martínez de Lecea. *The Effect of Oxygen Surface Groups of the Support on Platinum Dispersion in Pt/Carbon Catalysts*. *Journal of Catalysis* 115 (1989) 98-106.



- [20] J. L. Figueiredo, M. F. R. Pereira, M. M. A. Freitas, J. J. M. Órfão. *Modification of the surface chemistry of activated carbons*. Carbon 37 (1999) 1379-1389.
- [21] M. A. Fraga, E. Jordao, M. J. Mendes, M. M. A. Freitas, J. L. Faria, and J. L. Figueiredo. *Properties of Carbon-Supported Platinum Catalysts: Role of Carbon Surface Sites*. Journal of Catalysis 209 (2002) 355–364.
- [22] J.L. Gómez de la Fuente, M.V. Martínez-Huerta, S. Rojas, P. Hernández-Fernández, P. Terreros, J.L.G. Fierro and M.A. Peña. *Tailoring and structure of PtRu nanoparticles supported on functionalized carbon for DMFC applications: New evidence of the hydrous ruthenium oxide phase*. Applied Catalysis B: Environmental 88 (2009) 505-514 .
- [23] J.L. Gómez de la Fuente, M.V. Martínez-Huerta, S. Rojas, P. Terreros, J.L.G. Fierro and M.A. Peña. *Methanol electrooxidation on PtRu nanoparticles supported on functionalised carbon black*. Catalysis Today 116 (2006), 422-432.



6.2 PÁGINAS WEB

- [24] <http://www.appice.es>
- [25] www.tecnociencia.es
- [26] www.dtienergy.com
- [27] [http://www.aecientificos.es/empresas/aecientificos/documentos/LA ECONOMIA HIDROGENO 2.pdf](http://www.aecientificos.es/empresas/aecientificos/documentos/LA_ECONOMIA_HIDROGENO_2.pdf)
- [28] [http://www.benasque.org/2009fronterasenergia/talks_contr/087Pilas de Combustible.pdf](http://www.benasque.org/2009fronterasenergia/talks_contr/087Pilas_de_Combustible.pdf)
- [29] http://www.incar.csic.es/tecnologia/mcat/divulgacion_fotos/GelesAna.pdf

