



**Universidad**  
Zaragoza



Centro Politécnico Superior

---

# Nanofibras de carbono: síntesis, conductividad eléctrica y aplicación en pilas de combustible

---

Proyecto Fin de Carrera de Ingeniería Química  
Dpto. de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente  
Especialidad: Ingeniería de Procesos

Autor:

**ANDRÉS GARCÍA RUIZ**



**Directora:** Dra. M<sup>a</sup> Jesús Lázaro Elorri  
**Codirector:** David Sebastián del Río  
**Ponente:** Dr. F. Javier Herguido Huerta

Curso 2010/2011

Mayo 2011



*Me gustaría expresar mi AGRADECIMIENTO:*

*A mis directores de proyecto, la Dra. M<sup>a</sup> Jesús Lázaro Elorri y David Sebastián el Río por toda la ayuda que me han brindado a lo largo del proyecto. También agradecer al Dr. F. Javier Herguido Huerta por su colaboración.*

*A la Dra. M<sup>a</sup> Jesús Lázaro Elorri, directora del Instituto de Carboquímica (CSIC) por permitirme realizar el proyecto en las instalaciones del centro.*

*A mis compañeros de laboratorio por los ratos de café revitalizantes.*

*A mis amigos de la carrera por tantos buenos momentos.*

*A mis padres por ser como son y a mi hermano por sacarme de mi cueva en los tiempos de amargura.*

*Y especialmente a mi novia por estar siempre a mi lado y ser lo mejor que tengo en mi vida.*

**MUCHÍSIMAS GRACIAS**



# Nanofibras de carbono: síntesis, conductividad eléctrica y aplicación en pilas de combustible

## RESUMEN

En los últimos años las nanoestructuras de carbono han cobrado gran importancia gracias a sus ventajosas propiedades físico-químicas, pudiendo adecuarlas a sus aplicaciones mediante la variación de las condiciones de síntesis. En el caso de las nanofibras de carbono, la descomposición catalítica de hidrocarburos sobre metales de transición es el método de síntesis al que más atención se le ha prestado. La alta mesoporosidad, conductividad eléctrica, resistencia tanto a medios ácidos como básicos y estabilidad a altas temperaturas hacen de las nanofibras de carbono ser buenos soportes para catalizadores heterogéneos.

En este contexto, el principal objetivo del presente trabajo consiste en el estudio y comparación de las propiedades físico-químicas de distintas nanofibras de carbono y de su aplicación en pila de combustible, determinando las actividades electroquímicas de distintos electrodos en los que se han utilizando las nanofibras como soportes catalíticos.

Para ello, se han sintetizado nanofibras de carbono a diferentes temperaturas entre  $550^{\circ}\text{C}$  y  $750^{\circ}\text{C}$ , analizando sus propiedades físico-químicas junto con materiales carbonosos comerciales, y con especial atención en la conductividad eléctrica debido a su gran importancia en aplicaciones electroquímicas. Además, dichas nanofibras se han utilizado en la síntesis de electrocatalizadores de Pt que, posteriormente, se han empleado en la obtención de electrodos de difusión de gas con el fin de estudiar la actividad hacia la reducción de oxígeno, en función de las diferencias observadas anteriormente en los soportes carbonosos.

Las principales conclusiones extraídas son que las propiedades de las nanofibras de carbono pueden controlarse mediante la variación de la temperatura de síntesis, obteniendo mejor conductividad eléctrica a altas temperaturas y mayor área específica a bajas temperaturas. En su aplicación como soportes de catalizadores de Pt, se ha observado que la actividad electrocatalítica es función de sus capacidades para dispersar partículas metálicas y de la conductividad eléctrica. Comparando dichas nanofibras con materiales carbonosos comerciales, las primeras han resultado ser más conductoras electrónicas en función de sus propiedades y, la mayoría de ellas ofrecen una mayor actividad electrocatalítica hacia la reducción de oxígeno.



# ÍNDICE

## **Memoria**

---

<b>1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS</b> .....	1
1.1. Nanofibras de carbono.....	2
1.2. Pilas de combustible .....	4
<b>2. EQUIPOS Y PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL</b> .....	7
2.1. Síntesis de nanofibras de carbono .....	7
2.2. Síntesis de catalizadores soportados sobre CNFs .....	8
2.3. Caracterización de materiales .....	9
2.4. Preparación de electrodos .....	10
2.5. Actividad electrocatalítica.....	11
<b>3. RESULTADOS</b> .....	15
3.1. Síntesis de nanofibras de carbono .....	15
3.2. Caracterización de nanofibras de carbono .....	16
3.3. Actividad electrocatalítica.....	25
<b>4. CONCLUSIONES</b> .....	33
<b>5. TRABAJOS FUTUROS</b> .....	35
<b>6. BIBLIOGRAFÍA</b> .....	37

## **Anexos**

---

<b>Anexo A. MATERIALES COMERCIALES</b> .....	43
A1. Nanofibras de carbono Grupo Antolín .....	43
A2. Negro de carbono VULCAN® XC-72R.....	43
A3. Surfactante Brij™ 30.....	43
A4. Ionómero Nafion®.....	43

A5.	Productos E-TEK.....	44
A6.	Agua Milli-Q®.....	44
<b>Anexo B.</b>	<b>SÍNTESIS DE NANOFIBRAS DE CARBONO.....</b>	<b>45</b>
B1.	Síntesis del precursor catalítico masivo basado en Ni .....	45
B2.	Balances de materia del reactor.....	45
B3.	Procedimiento de síntesis de nanofibras de carbono.....	48
<b>Anexo C.</b>	<b>CATALIZADORES Pt/C Y ELECTRODOS.....</b>	<b>51</b>
C1.	Catalizadores de Pt soportados sobre material carbonoso .....	51
C2.	Electrodos .....	53
<b>Anexo D.</b>	<b>TÉCNICAS ANALÍTICAS.....</b>	<b>57</b>
D1.	Fisisorción de nitrógeno.....	57
D2.	Picnometría de helio .....	57
D3.	Espectroscopía Raman .....	58
D4.	Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	61
D5.	Espectroscopía de energía dispersiva de rayos X (EDS o EDX) .....	61
D6.	Difracción de rayos X (XRD) .....	63
D7.	Análisis termogravimétrico (TGA).....	66
D8.	Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) .....	67
<b>Anexo E.</b>	<b>CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA.....</b>	<b>69</b>
E1.	Sistema de medida.....	69
E2.	Experimentos adicionales .....	70
E3.	Teoría de la percolación .....	71
<b>Anexo F.</b>	<b>ACTIVIDAD ELECTROCATALÍTICA.....</b>	<b>73</b>
F1.	Área superficial electroactiva y teórica .....	73
F2.	Interrupción de corriente .....	74
F3.	Pendiente de Tafel.....	75



---

# MEMORIA

---



## 1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

El presente Proyecto Fin de Carrera titulado “Nanofibras de carbono: síntesis, conductividad eléctrica y aplicación en pilas de combustible” se ha desarrollado en el Instituto de Carboquímica (CSIC) de Zaragoza dentro del “Grupo de Conversión de Combustibles”. La actividad del grupo en la actualidad se centra en la producción de hidrógeno sin emisión de CO<sub>2</sub> mediante descomposición termocatalítica de gas natural y otros hidrocarburos, y en la preparación y caracterización de materiales de carbono con aplicaciones en los campos de la energía y del medio ambiente. El soporte económico del presente proyecto ha sido aportado por el Proyecto del Plan Nacional de I+D+i “Electrocatalizadores y electrodos de difusión novedosos basados en soportes carbonosos avanzados para pilas de combustible de alcoholes directos” (Ref. MAT2008-06631-C01 Ministerio de Ciencia e Innovación).

Este proyecto se incorporó a la línea de investigación “Preparación de electrocatalizadores soportados sobre carbono para pilas de combustible” en la que, en el momento de inicio del proyecto, ya se habían realizado diversos estudios sobre el crecimiento de nanofibras de carbono bajo diferentes condiciones, la optimización de la obtención de un catalizador másico basado en níquel para el crecimiento de dichas nanofibras y la optimización del procedimiento de obtención de catalizadores de platino soportados sobre nanofibras de carbono. Por ello este Proyecto Fin de Carrera partió de algunos métodos y materiales ya establecidos que se irán mencionando a lo largo de este documento.

La motivación de este proyecto nace con la idea de unir el estudio de las propiedades de diferentes nanofibras de carbono con las prestaciones que nos aportan éstas como soporte carbonoso en electrocatalizadores para pilas de combustible de membrana de electrolito polimérico o PEM (Polymer Electrolyte Membrane), en concreto, el estudio entre la conductividad eléctrica de las nanofibras de carbono con la actividad electroquímica en una semicelda catódica.

Así pues, los objetivos del presente Proyecto Fin de Carrera son:

- Estudio de la síntesis de nanofibras de carbono bajo distintas condiciones de temperatura.
- Análisis de las propiedades físico-químicas de los materiales carbonosos, con especial atención en la conductividad eléctrica.
- Preparación de catalizadores de platino soportados en nanofibras de carbono y estudio de su actividad electroquímica en pilas de combustible.

Tras este apartado “Introducción y Objetivos”, que finaliza con una síntesis de la revisión bibliográfica realizada, la Memoria continúa con el apartado “Experimental” en el que se describen los materiales y procedimientos experimentales utilizados. El análisis de los datos se trata en “Resultados” mientras que en el apartado “Conclusiones” se exponen las ideas principales extraídas de este trabajo. A continuación se expone el apartado

“Trabajos futuros” y se finaliza la Memoria con el apartado “Bibliografía”. Por último se adjuntan una serie de anexos con el fin de completar y/o ampliar el contenido de la Memoria.

### 1.1. Nanofibras de carbono

El primer antecedente escrito de la producción de filamentos carbonosos se remonta a 1889 en una patente de Hughes y Chambers en la que describen la producción de este material por pirólisis de una mezcla de hidrógeno y metano en un crisol de hierro [1]. Pero no fue hasta 1991 cuando el japonés Iijima identificó los nanotubos de carbono (CNT) y se desató un creciente interés por este material debido a sus ventajosas propiedades y su versatilidad [2].

Las nanofibras de carbono (CNFs) se pueden describir como materiales carbonosos de carácter filamentosos, cuya estructura primaria de naturaleza gráfica alcanza diámetros entre 3 y 100 nm y longitudes entre 0,1 y 1000  $\mu\text{m}$  [3]. Dependiendo del ángulo formado durante el crecimiento de los grafenos con respecto al eje de la nanofibra, éstas se pueden clasificar principalmente en tres tipos: “parallel”, “fishbone” y “platelet” (figura 1.1.) [3].

En ocasiones, una nanofibra de carbono puede albergar en su interior un hueco a lo largo de su eje, en cuyo caso han sido denominadas nanotubos de carbono por algunos autores, quedando así el término nanofibra de carbono como una denominación general, si bien es todavía objeto de cierta controversia [4].

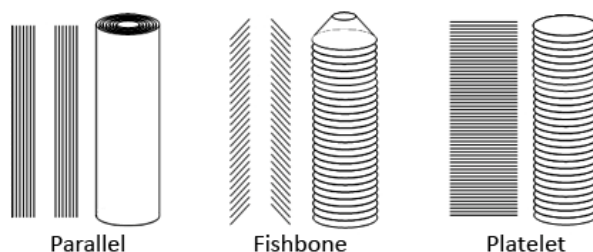


Figura 1.1. Esquemas de los tipos principales de CNFs según el ángulo formado por los planos gráficos respecto al eje de crecimiento.

La estructura de las capas gráficas es de naturaleza turbostrática, siendo el espaciamiento entre ellas de alrededor de 0,34 nm, ligeramente mayor que el de un grafito perfecto (0,335 nm) debido a la curvatura que presentan [5].

El proceso de síntesis de nanofibras de carbono que más atención ha recibido es la descomposición catalítica de hidrocarburos. Ésta consiste en la descomposición de un hidrocarburo sobre metales de transición donde queda depositado el carbono. Los metales más importantes para catalizar el crecimiento de nanofibras de carbono son Ni, Fe, Co y algunas de sus aleaciones, aunque también se han estudiado Cr, V y Mo [2]. Todos estos metales tienen la capacidad común de disolver el carbono pudiendo formar carburos metálicos metaestables. En cuanto a la fuente de carbono son varios los compuestos estudiados: metano, monóxido de carbono, gas de síntesis, acetileno y etileno para temperaturas entre 400 y 1000 °C.

El esquema general de crecimiento de una nanofibra se representa en la figura 1.2. En una primera etapa, las moléculas del hidrocarburo son adsorbidas en la superficie del metal, produciéndose átomos de carbono por la ruptura de los enlaces correspondientes, mientras que los átomos de hidrógeno se ven desorbidos en forma molecular. A continuación, los átomos de carbono difunden a través del seno del metal y, en menor medida, por su superficie hasta precipitar en forma de láminas grafénicas, siendo la fuerza impulsora el gradiente de concentración de átomos de carbono [6].

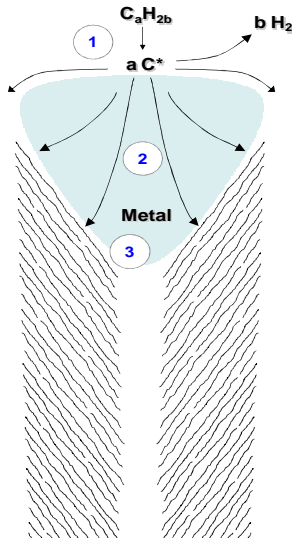


Figura 1.2. Esquema del crecimiento de una CNF mediante descomposición catalítica de hidrocarburos.

Durante la reacción, el crecimiento de una nanofibra puede verse interrumpido por la desactivación del catalizador al ser encapsulada la partícula metálica por carbono, al producirse la sinterización de las partículas metálicas o por envenenamiento. Por ello se suelen utilizar dopantes en el catalizador para estabilizar el crecimiento de las nanofibras y también un promotor textural para evitar la sinterización de las partículas metálicas.

Es muy común utilizar metano como fuente de átomos de carbono. La quimisorción del metano se ve favorecida en las caras del níquel con alto índice de Miller, como (1 1 0) y (2 1 0), con relativa alta energía superficial, mientras que la cara (1 1 1) es más activa en la precipitación del carbono [7].

Las propiedades de las nanofibras de carbono se pueden controlar mediante las condiciones de síntesis (temperatura, tipo de catalizador y tamaño de partícula, composición de la alimentación, etc.). Por ello es de gran interés el estudio de la síntesis para conseguir mejorar aquellas propiedades que resulten útiles para unas aplicaciones determinadas. A continuación se describen brevemente las propiedades más importantes para el tema tratado:

- Dependiendo de la temperatura de reacción, se pueden formar estructuras tubulares o macizas. A bajas temperaturas la reacción es suficientemente lenta como para que la nucleación tenga lugar en toda la cara de la partícula metálica, dando lugar a nanofibras macizas. En cambio, a altas temperaturas la nucleación comienza antes de que toda la superficie del metal se haya saturado de átomos de carbono, restringiéndose el crecimiento de los planos grafénicos en la interfase metal-carbono-gas y, por tanto, obteniendo nanofibras huecas [8].
- El diámetro de las nanofibras depende principalmente del tamaño de la partícula metálica a partir de la cual crecen, aunque también se puede controlar mediante la variación de la temperatura y la composición de la alimentación. La longitud de las nanofibras disminuye al aumentar el diámetro de la partícula metálica ya que la velocidad de crecimiento de la nanofibra es menor [9].
- Los valores de volumen de poro y de superficie específica reportados por la bibliografía son  $0,50 - 2,0 \text{ cm}^3/\text{g}$  y  $10 - 200 \text{ m}^2/\text{g}$  respectivamente [3]. En realidad

no se tratan de poros como tales, sino de los huecos que quedan entre las nanofibras.

- La buena conductividad eléctrica que presenta este tipo de material es uno de los motivos por el que se busca su aplicación en varios campos como nanoelectrónica, materiales compuestos, sensores, adsorbentes o catálisis. La resistencia eléctrica depende tanto de las características del carbono que conforma las nanofibras y de los contactos entre ellas, como de los huecos que quedan entre ellos. Los valores de conductividad encontrados en estos materiales van desde 0,2 S/cm [10] hasta 9 S/cm [11] dependiendo de las condiciones de medida. La conductividad intrínseca de materiales carbonosos pulverulentos es descrita por la teoría de la percolación [12].

Los materiales carbonosos se han utilizado en múltiples ocasiones como soportes catalíticos heterogéneos debido a las adecuadas propiedades que presentan, como buena resistencia tanto a medios ácidos como básicos, conductividad eléctrica y estabilidad estructural a altas temperaturas entre otras, pero, sobre todo, son buenos soportes catalíticos por su alta mesoporosidad para que, junto con una adecuada distribución de poros, sea posible una alta dispersión de catalizador y un buen contacto con los reactivos.

## 1.2. Pilas de combustible

La problemática medioambiental, económica y las previsiones de agotamiento de las reservas existentes de los combustibles fósiles aplicados al sector del transporte han desembocado en la investigación y desarrollo de dispositivos de conversión eficiente de energía como son las pilas de combustible, las cuales poseen la ventaja de no emitir contaminantes y de tener una mayor eficiencia energética comparada con los motores de combustión interna o los ciclos térmicos de producción de energía eléctrica actuales.

Una pila de combustible es un dispositivo electroquímico de conversión de energía en el que se alimentan de forma continua los reactivos transformando la energía libre de reacción en energía eléctrica, pudiendo generarla de forma continua a diferencia de las baterías.

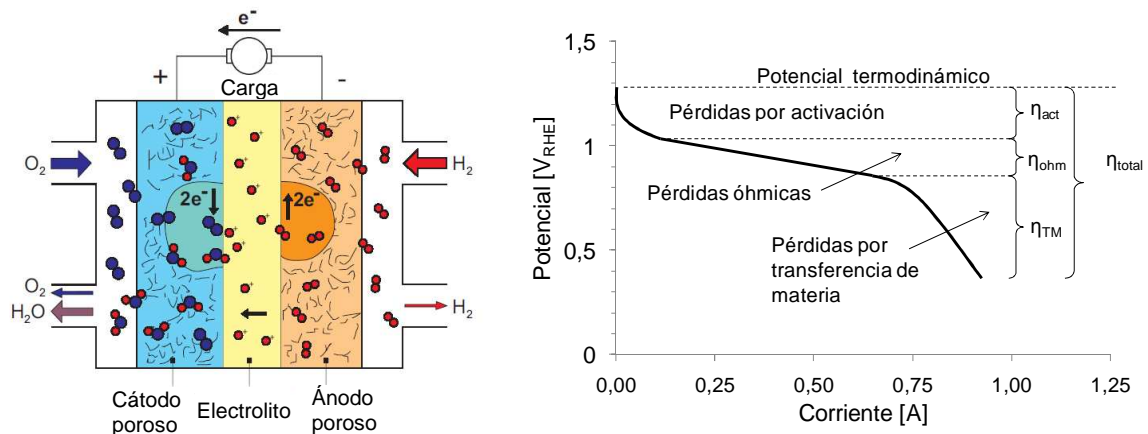


Figura 1.3. Izquierda: esquema general de una celda de combustible tipo PEM [13]. Derecha: típica curva de polarización catódica.

La estructura básica de toda pila de combustible es similar (figura 1.3): cada celda consiste en dos electrodos separados entre sí por un electrolito, y conectados por un circuito eléctrico externo. Los electrodos se disponen de tal manera que quedan expuestos a los gases o líquidos de alimentación, es decir, al combustible y al oxidante (p.ej. hidrógeno y oxígeno), difundiéndose éstos a través de la capa difusora de gas (GDL) y el soporte carbonoso hasta alcanzar las partículas catalíticas (metales nobles como platino). Por otro lado, el electrolito debe poseer la menor permeabilidad a gases como sea posible. Un apilamiento de celdas en serie forma lo que se denomina pila de combustible, consiguiendo así un mayor potencial para una misma corriente.

Un tipo de pila de combustible que está siendo desarrollado actualmente es la pila de membrana de electrolito polimérico o PEMFC (Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell). En este tipo de pila, el combustible alimentado es hidrógeno que se oxida en el ánodo, transportándose los protones por el electrolito hasta el cátodo, donde se suministra oxígeno, el cual se reduce por reacción con los electrones y los protones para dar agua. El resultado es un proceso donde se genera una corriente eléctrica y agua como único producto.

El potencial termodinámico de la reacción de reducción de oxígeno (ORR) es de 1,23 V (vs RHE, 25 °C, medio ácido), pero en realidad el potencial observado es menor debido a pérdidas por activación (causadas por la lenta cinética de ORR y reacciones electroquímicas competitivas), pérdidas de carácter óhmico (resistencia a la transferencia protónica en el electrolito y a la transferencia de electrones en los contactos y componentes de la celda) y pérdidas por transferencia de materia (concentraciones bajas de gases reactantes en la interfase electrodo/electrolito) (figura 1.3.) [13, 14].

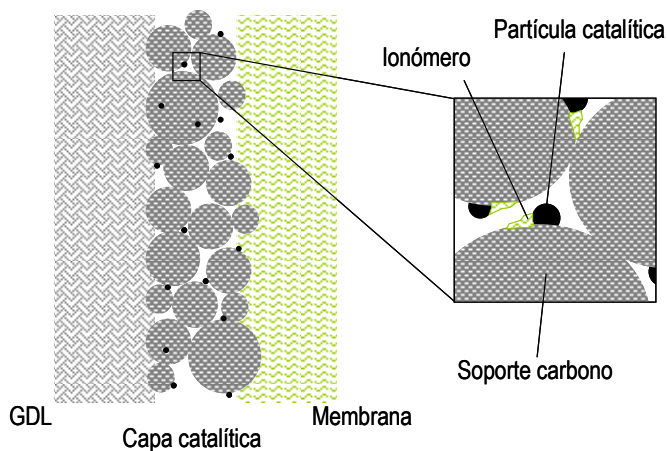


Figura 1.4. Representación de la interfase de una capa catalítica [15].

Los electrodos de una pila de electrolito polimérico (PEM) son normalmente electrodos de difusión de gas cuyo principal requisito es una gran densidad de sitios reactivos de tres fases, donde se reúnen al mismo tiempo el catalizador (metal noble), el conductor protónico (ionómero) y el conductor electrónico (soporte carbonoso) (figura 1.4.).

En comparación con otros soportes microporosos (carbones activos), las nanofibras de carbono, al poseer una alta mesoporosidad, permiten disminuir significativamente las limitaciones a la transferencia de materia [16, 17], consiguiendo así mayores actividades electrocatalíticas. Por otra parte, el uso de nanofibras de carbono como soporte catalítico puede favorecer la dispersión de la fase activa, la interacción entre el soporte y las partículas metálicas, la conductividad eléctrica de los mismos y la resistencia a la degradación.





## 2. EQUIPOS Y PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

A lo largo de este documento se nombran los distintos soportes carbonosos, catalizadores de Pt soportados y electrodos utilizados. Por ello, en la tabla 2.1., se resume la nomenclatura utilizada:

Tabla 2.1. Nomenclatura utilizada de los distintos materiales.

Soporte	Catalizador	Electrodo
CNF550	Pt/CNF550	E-Pt/CNF550
CNF600	Pt/CNF600	E-Pt/CNF600
CNF650	Pt/CNF650	E-Pt/CNF650
CNF700	Pt/CNF700	E-Pt/CNF700
CNF750	Pt/CNF750	E-Pt/CNF750
CNFANT	Pt/CNFANT	E-Pt/CNFANT
CBVUL	Pt/CBVUL	E-Pt/CBVUL
---	ETEK	E-ETEK

Los cinco primeros soportes son las nanofibras de carbono (CNF) sintetizadas en este proyecto indicando la temperatura de reacción ( $^{\circ}\text{C}$ ) en sus nombres. Los dos soportes comerciales usados son CNFANT (nanofibras de carbono del Grupo Antolín) y CBVUL (negro de carbono Vulcan XC-72R). Por otra parte, también se ha utilizado un catalizador comercial llamado ETEK (Pt soportado sobre Vulcan XC-72R). Para una mayor información sobre los materiales comerciales ver el Anexo A.

### 2.1. Síntesis de nanofibras de carbono

La producción de nanofibras de carbono se ha realizado mediante descomposición catalítica de metano sobre un catalizador masivo basado en níquel. Éste no ha sido sintetizado por el autor del presente documento pero puede consultarse el método de síntesis en el Anexo B.

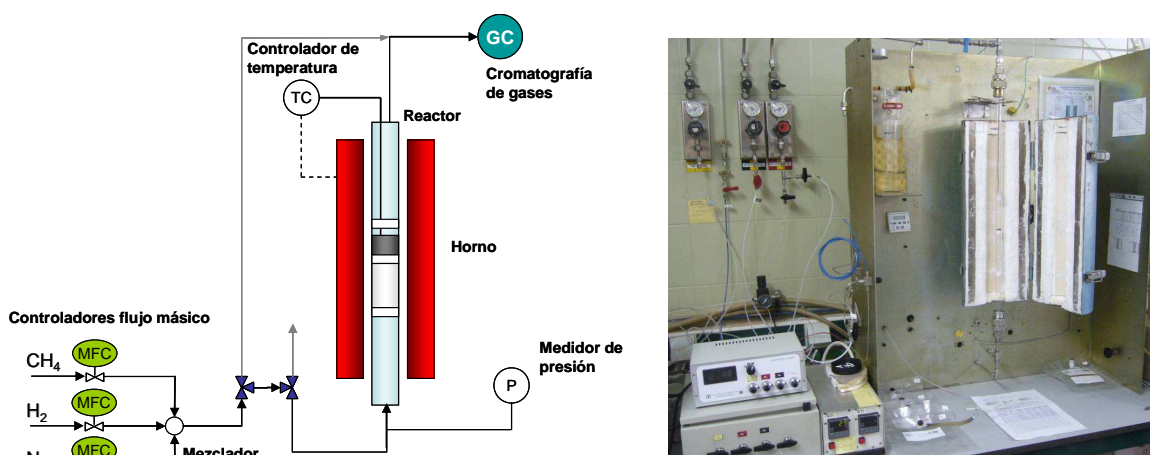


Figura 2.1. Esquema de la planta de síntesis de nanofibras de carbono (izquierda) y equipo real (derecha) [15].

La reacción se ha llevado a cabo en un reactor de lecho fijo a escala banco, que consiste en un tubo de cuarzo de 16 mm de diámetro y 650 mm de longitud rodeado por

un horno eléctrico. La planta (figura 2.1.) se compone de: un controlador de flujo másico (*Bronkhorst*) para cada gas alimentado, un medidor de presión a la entrada del reactor, un controlador de temperatura con termopar tipo K introducido en el interior del reactor. Los gases de salida ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2$ ) son recogidos en bolsas destinadas a tal efecto y analizados por cromatografía de gases con un micro-GC VARIAN CP 4900. Los balances de materia pueden consultarse en el Anexo B.

Las reacciones se han llevado a cabo a varias temperaturas manteniendo constantes el resto de parámetros. El objetivo es analizar las diferencias entre las propiedades físico-químicas de las nanofibras de carbono y sus prestaciones como soportes catalíticos con respecto a la temperatura y compararlos con los materiales comerciales.

Las diferentes condiciones de reacción se presentan en la tabla 2.2. Con la intención de minimizar los efectos de la cantidad de carbono depositada por unidad de masa de precursor catalítico ( $p_c$ ) en la conductividad eléctrica, los tiempos de reacción se han estimado para obtener una cantidad de carbono mínima de  $13 \text{ g}_C/\text{g}_{p_c}$  y lo más cercana posible a ella, lo que da lugar a un contenido máximo de catalizador en las CNFs de ca. 6% (en peso) que se corresponde con un 99% de carbono en volumen.

Tabla 2.2. Condiciones de reacción de las diferentes nanofibras sintetizadas.

ID Muestra	Temperatura °C	Caudal $\text{CH}_4$ mL NTP/min	Tiempo h
CNF550	550	20	9
CNF600	600	20	10
CNF650	650	20	16
CNF700	700	20	24,5
CNF750	750	20	43

En este apartado tan sólo se indican los aspectos más importantes del inicio y reanudación de una reacción, el procedimiento detallado se encuentra en el Anexo B. En cada reacción se han utilizado 300 mg de precursor catalítico,  $(\text{NiO})_{39}(\text{CuO})_3(\text{Al}_2\text{O}_3)_4$ , de una granulometría de 100 – 200  $\mu\text{m}$ . En las etapas de calentamiento y enfriamiento del reactor se ha utilizado un caudal de  $\text{N}_2$  de 50 mL NTP/min. El caudal de metano (gas reactante) ha sido de 20 mL NTP/min. El procedimiento general es: (1) calentar hasta 550°C y activar el catalizador por reducción con  $\text{H}_2$  con un caudal de 20 mL NTP/min, (2) calentar hasta la temperatura de reacción, (3) iniciar o reanudar la reacción con un caudal de 20 mL NTP/min de  $\text{CH}_4$ , (4) recogida y análisis de los gases de salida, (5) enfriar el reactor.

## 2.2. Síntesis de catalizadores soportados sobre CNFs

Los cinco materiales sintetizados, y los dos materiales carbonosos comerciales, han sido utilizados como soporte para la síntesis de catalizadores de Pt por microemulsión. Se han sintetizado 200 mg de catalizador (para cada soporte) con un 20% de Pt en peso. Para ello, las condiciones de la microemulsión son: concentración 16,5% en volumen de surfactante Brij30 (Anexo A), relación molar 5,0  $\text{H}_2\text{O}/\text{Brij30}$ , concentración 0,05M de

$\text{H}_2\text{PtCl}_6$  en  $\text{H}_2\text{O}$ ; y la condición de reducción es una relación molar de 4  $\text{NaBH}_4/\text{Pt}$ . Los fundamentos teóricos, cálculos pertinentes y pasos a seguir se detallan en Anexo C.

### 2.3. Caracterización de materiales

La caracterización de las muestras carbonosas comprende aquellas propiedades físico-químicas que son de interés para el estudio. Los análisis fueron llevados a cabo por el Servicio de Análisis del Instituto de Carboquímica (fisisorción de nitrógeno, picnometría de helio, espectroscopía Raman, microscopía electrónica de barrido (SEM-EDX), difracción de rayos X (XRD) y análisis termogravimétrico (TGA)) y por el Servicio de Microscopía Electrónica de la Universidad de Zaragoza (microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM)). La conductividad eléctrica, la cual será descrita con mayor detalle, se midió con el dispositivo descrito más adelante.

A continuación se citan dichas técnicas, parámetros resultantes y equipos utilizados por el Servicio de Análisis. Para una mayor información de tales técnicas puede consultarse el Anexo D:

- Fisisorción de nitrógeno: estudio de la textura porosa de las muestras carbonosas con el fin de determinar el área superficial, el volumen de poro y la distribución de tamaños de poro. Equipo utilizado: equipo para medidas volumétricas de adsorción Micromeritics ASAP 2020.
- Picnometría de helio: estudio de la densidad real del material carbonoso. Equipo utilizado: picnómetro de helio AccuPyc II 1340 de Micromeritics.
- Espectroscopía Raman: estudio del grado de orden estructural de la red cristalina del carbono. Equipo utilizado: equipo de espectroscopía Micro-Raman confocal modelo Horiba Jobin Yvon HR800 UV.
- Microscopía de barrido (SEM-EDX): observación de la morfología de las muestras y estudio de la concentración de platino de los catalizadores y electrodos. Equipo utilizado: microscopio SEM-EDX Hitachi S-3400 N de presión variable hasta 270 Pa con analizador EDX Röntec XFlash de Si (Li).
- Difracción de rayos X (XRD): estudio de la estructura cristalina de los materiales carbonosos. Equipo utilizado: difractómetro de polvo policristalino Bruker D8 Advance Series 2 con configuración  $\theta$ - $\theta$  y radiación  $\text{Cu-K}\alpha$ .
- Análisis termogravimétrico (TGA): estudio de la concentración de platino de los catalizadores. Equipo utilizado: termobalanza Setaram Setsys Evolution.
- Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM): observación de la morfología de las muestras carbonosas y de los catalizadores. Equipo utilizado: microscopio electrónico analítico de transmisión de alta resolución JEOL-2000 FXII a 200 kV y una resolución espacial de 0,28 nm.

La conductividad eléctrica de las muestras carbonosas se ha determinado con el sistema de la figura 2.2.

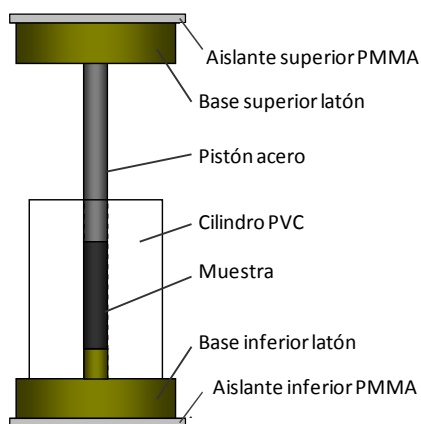


Figura 2.2. Esquema [15] y equipo experimental de medida de conductividad eléctrica.

El dispositivo consiste en un cilindro de PVC de 8 mm de diámetro interno y de 60 mm de longitud. El material a analizar se introduce en su interior y se presuriza mediante un pistón de acero, que se encuentra en contacto con dos bases de latón conectadas al circuito eléctrico, y aisladas del resto del sistema por dos láminas de polimetilmetacrilato (PMMA). La presión es ejercida por una prensa hidráulica manual Specac Atlas Series. Mediante un software diseñado exclusivamente para este dispositivo, se hacen pasar corrientes eléctricas a través de la muestra desde 0 hasta aproximadamente 20 mA con una fuente de alimentación ARRAY 3645, midiendo la diferencia de potencial eléctrico entre las bases de latón con un multímetro digital ARRAY M3500A de 6 ½ dígitos. La altura de la columna de la muestra se mide con un micrómetro digital Mitutoyo para cada presión ejercida. El funcionamiento detallado del proceso puede consultarse en el Anexo E.

Antes de proceder a la medición de conductividad, los sólidos carbonosos se tamizan con el fin de minimizar los efectos de la granulometría utilizando únicamente la fracción de 100 – 200  $\mu\text{m}$ .

Para cada sólido carbonoso se han medido conductividades eléctricas utilizando varias cantidades (100, 250, 450, 700 y 1000 mg) bajo 11 presiones distintas comprendidas entre 0,5 y 29 MPa aproximadamente, realizando en total más de 400 medidas de conductividad. Previamente, para cada tanda de medidas, se realiza la medición del blanco con el fin de restar la contribución de la resistencia de carácter óhmico del circuito externo.

También se han realizado otras medidas de conductividad para comprobar los efectos de la granulometría del material y la contribución del catalizador. Tales ensayos se describen en el Anexo E.

## 2.4. Preparación de electrodos

Los electrodos se prepararon mediante la técnica de impregnación, esto es, dispersar el soporte carbonoso en un medio adecuado y extenderlo en la capa de difusión de gases (GDL) repetidas veces con intervalos de secado. El resultado final son tres electrodos circulares de 14 mm de diámetro para cada catalizador (figura 2.3). Tras varias pruebas con el catalizador comercial ETEK a tres cargas distintas de platino (Anexo C), se decidió que

la carga más adecuada era en torno a  $0,15 \text{ mg}_{\text{Pt}}/\text{cm}^2$  ya que, el error cometido en la determinación de ésta gravimétricamente no es tan elevado como en cargas menores ( $17\%$  para  $0,05 \text{ mg}_{\text{Pt}}/\text{cm}^2$ ) y además no presenta tantos problemas de difusión como pudiera ocurrir en cargas mayores ( $0,31 \text{ mg}_{\text{Pt}}/\text{cm}^2$ ) debido al aumento del espesor de la capa catalítica [18]. Además, la desviación estándar en el cálculo del área superficial electroactiva es inversamente proporcional al cuadrado de la carga de platino [19]. Los cálculos, datos y resultados de cargas de platino se presentan en el Anexo C, así como el procedimiento seguido.

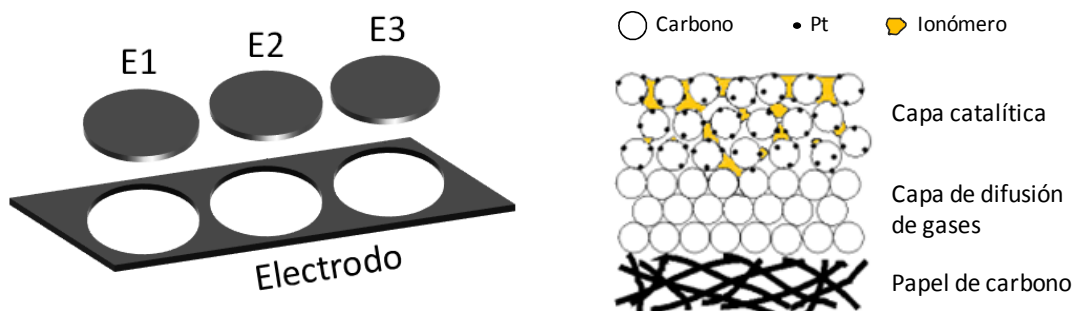


Figura 2.3. Izquierda: esquema de los electrodos Pt/C obtenidos. Derecha: esquema de las capas componentes de los electrodos [20].

## 2.5. Actividad electrocatalítica

Los electrodos preparados se han ensayado en una celda convencional de tres electrodos con el objetivo de analizar la actividad electrocatalítica hacia la reducción de oxígeno (reacción catódica de una PEMFC) así como su resistencia a la degradación. El sistema está constituido por los siguientes elementos:

- Potenciostato – galvanostato  $\mu$ Autolab Type III.
- Celda con camisa térmica que envuelve a todo el recipiente con el propósito de mantener el sistema a una temperatura constante por medio de un baño térmico Selecta Ultraterm 200.
- Electrodo de trabajo de difusión de gas (GDWE, figura 2.4.) que contiene el electrodo a ensayar. Como se puede ver en la figura 2.4., el gas ( $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$  o aire) entra por la parte trasera siendo obligado a atravesar el disco de papel de carbón y a entrar en contacto con el electrodo, el cual, presenta un área de contacto con el electrolito de  $0,2 \text{ cm}^2$ . Un anillo con un filamento, ambos de oro, hacen la función de contacto eléctrico hasta el potenciostato. El gas de salida es retornado al sistema borboteando en el electrolito y, por último, es expulsado al exterior.
- Electrodo de referencia (RE) de  $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$  ( $\text{K}_2\text{SO}_4$  sat.) (MSE) marca Radiometer Analytical, externo a la celda y conectado mediante un capilar de Luggin al electrolito (figura 2.4.). Dicho electrodo tiene un potencial de  $+0,65 \text{ V}$  ( $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ) frente al Electrodo Reversible de Hidrógeno (RHE,  $E_{\text{vs. RHE}} = E_{\text{vs. MSE}} + 0,65 \text{ V}$ ).
- Contraelectrodo (CE) de Pt con forma de espiral de  $23 \text{ cm}$  de longitud y  $0,5 \text{ mm}$  de grosor (figura 2.4.).
- Termómetro digital Testo 925 con termopar tipo K.

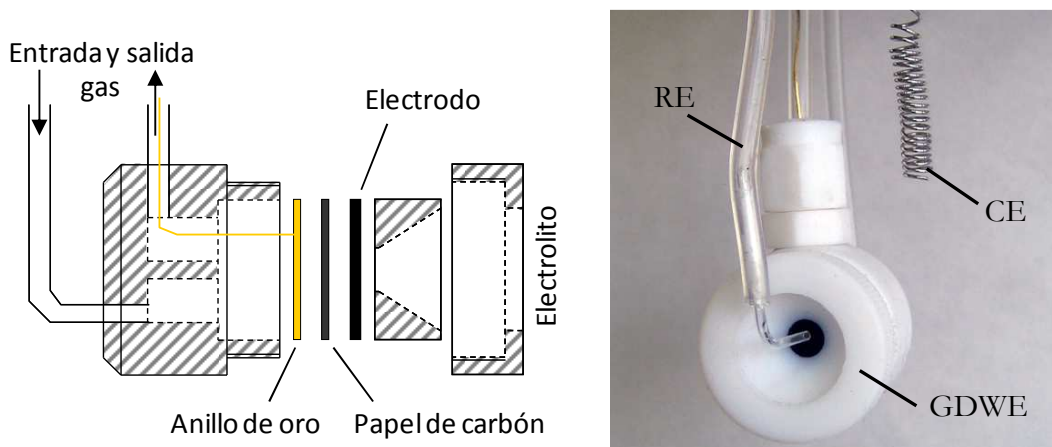


Figura 2.4. Esquema del electrodo de trabajo (izquierda) [15] y electrodos utilizados en la celda (derecha)

Los ensayos a los que se ha sometido cada electrodo los separaremos en dos partes claramente diferenciadas:

- La primera se trata de un bloque que comprende un estudio electrocatalítico antes y después de someter al electrodo a un proceso de degradación del Pt, junto con dicha degradación, todo ello a temperatura ambiente y utilizando  $O_2$  puro en los ensayos correspondientes. Este bloque consta, según el orden de ejecución, de:
  1. Activación (sólo al inicio).
  2. Voltamperometría cíclica.
  3. Polarización potenciodinámica (20 mV/s).
  4. Polarización en régimen pseudo-estacionario.
  5. Polarización potenciodinámica (20 mV/s).
  6. Interrupción de corriente.
- La segunda comprende los experimentos a diferentes temperaturas (25, 30, 40, 50 y 60°C). Los ensayos a 25°C son los realizados en el bloque presentado anteriormente, mientras que para el resto de temperaturas han sido los siguientes:
  1. Polarización potenciodinámica (20 mV/s) con flujo de  $O_2$ .
  2. Polarización en régimen pseudo-estacionario con flujo de  $O_2$ .
  3. Interrupción de corriente.

Por último, se ensayó a 60°C con aire ambiental en lugar de  $O_2$  puro.

En la tabla 2.3., se muestran los datos de cada uno de los procedimientos. A continuación, se comenta brevemente cada uno de ellos:

- Activación: tras desairear el electrolito durante al menos 30 minutos burbujeando  $N_2$ , se realiza la activación del electrodo para eliminar las posibles impurezas.
- Voltamperometría cíclica (CV): el objetivo de este ensayo es estudiar el electrocatalizador en el electrolito base y alimentando  $N_2$ , lo que ofrece información sobre la adsorción/desorción de H y la oxidación/reducción de Pt. Consiste en

realizar cíclicamente un barrido de potencial. En este caso, se han usado dos velocidades de barrido diferentes.

- Voltamperometría lineal (LV) o polarización: con este experimento se analiza la reacción de reducción de  $O_2$  (ORR) realizando un barrido de potencial de forma decreciente desde el potencial a circuito abierto (OCV), obteniendo la evolución de la intensidad de corriente. Los dos tipos de polarización realizados son:
  - Polarización potenciodinámica: en este tipo de polarización se impone una velocidad de barrido de potencial de 20 mV/s. Sirve de referencia antes y después de llevar a cabo la polarización pseudo-estacionaria.
  - Polarización pseudo-estacionaria: Se caracteriza por permitir la estabilización de la intensidad de corriente entre pasos de potencial (de 2,4 mV). Para ello, se imponen dos condiciones ( $(\Delta i/i)/s < 0,02$  y  $\Delta i/s < 0,002$ ) registrándose el dato cuando una de ellas se satisface.
- Interrupción de corriente (CI): se trata de un método para calcular la resistencia de carácter óhmico del sistema (electrodos y electrolito). Para ello, se interrumpe bruscamente la corriente de la celda produciéndose un salto de potencial. Dicho salto de potencial a un determinado valor de corriente, aporta el valor de la resistencia. Este proceso se realiza varias veces con distintas intensidades de corriente obteniendo una media aritmética de la resistencia.
- Degradación acelerada de Pt: simula la pérdida de actividad que sufren las partículas catalíticas en una celda de combustible al sufrir variaciones de potencial a lo largo de su vida útil. Para ello, se cicla 1000 veces el intervalo de potencial donde el platino es menos estable [21]. El proceso se inicia tras desairear el electrolito con  $N_2$  y tiene una duración de 16,5 horas aproximadamente.

Tabla 2.3. Datos de los procedimientos electroquímicos. <sup>a</sup>OCV.

	Activación	Voltametría cíclica	Polarización potenciodinámica	Polarización pseudo-estacionaria	Interrupción de corriente	Degradación acelerada de Pt
Gas	$N_2$	$N_2$	$O_2$	$O_2$	$O_2$	$N_2$
Número ciclos	~25	3	1	1	---	1000
Barrido E $V_{RHE}$	0,05 – 1,10	0,05 – 1,20	0,95 <sup>a</sup> – 0,30	0,95 <sup>a</sup> – 0,30	---	0,60 – 1,20
Velocidad mV/s	500	20 y 50	20	---	---	20





### 3. RESULTADOS

#### 3.1. Síntesis de nanofibras de carbono

A continuación, se presentan los resultados del seguimiento del proceso de síntesis de nanofibras de carbono. Para ello, se han realizado balances de materia con el fin de obtener la conversión de metano a la salida del reactor, la velocidad de deposición y la cantidad de carbono depositado por unidad de masa de precursor catalítico (pc) a partir de los análisis cromatográficos, resultados que coincidieron con la determinación gravimétrica de la cantidad de carbono sintetizada al final de la reacción. En la tabla 3.1. se muestran dichos parámetros para las cinco reacciones realizadas:

Tabla 3.1. Datos de las diferentes reacciones realizadas

ID Muestra	Conversión promedio de metano %	Velocidad de deposición $g_c/g_{pc} h$	Tiempo de reacción h	Carbono depositado $g_c/g_{pc}$
CNF550	16,0	0,316	43,0	13,5
CNF600	27,6	0,543	24,5	13,3
CNF650	45,3	0,888	16,0	14,2
CNF700	65,9	1,301	10,0	12,9
CNF750	73,4	1,436	9,0	12,9

Se puede observar que, a medida que aumenta la temperatura de reacción, la conversión de metano a la salida del reactor aumenta debido a un incremento de la velocidad de reacción. Así pues, la reacción que menor conversión presenta es la de temperatura 550 °C con un 16% de conversión, mientras que, la de mayor conversión es la de 750 °C con un 73%. Según esta tendencia de conversión de metano respecto a la temperatura de reacción, para alcanzar la cantidad de carbono mínima deseada ( $\sim 13 g_c/g_{pc}$ ), es necesario más tiempo de reacción a medida que disminuye la temperatura.

Al no variar las condiciones de reacción con el tiempo, las conversiones se mantienen aproximadamente constantes para cada temperatura como se puede comprobar en la figura 3.1. Debido a que no se ha observado ninguna disminución importante de las conversiones con el tiempo, en ninguna de las reacciones se ha desactivado el catalizador por encapsulación de la superficie catalítica, como pudiera ocurrir a más altas temperaturas [7, 22, 23]. Debido a la constancia de las conversiones, las velocidades de deposición (pendientes de las rectas de deposición de carbono) permanecen constantes durante toda la reacción.

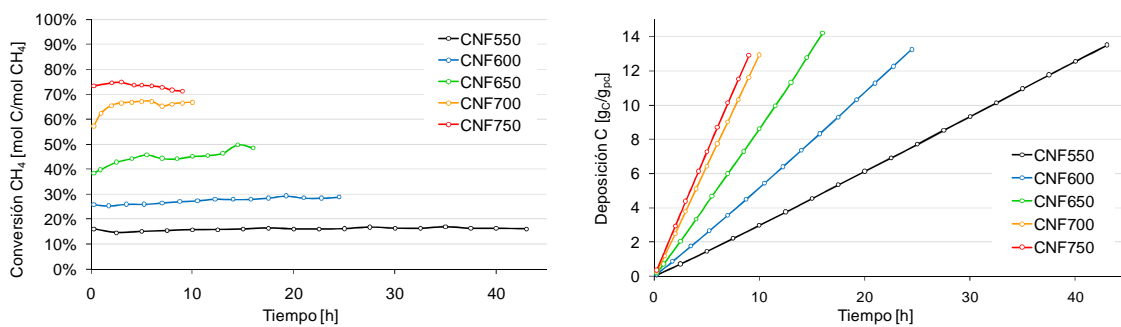


Figura 3.1. Conversión de metano (izquierda) y deposición de carbono (derecha).

### 3.2. Caracterización de nanofibras de carbono

En este apartado se analizarán las propiedades físico-químicas de las cinco muestras de carbono sintetizadas y de las dos comerciales (CNFANT y CBVUL). Las propiedades que se van a analizar, según la escala de estructura considerada, son:

- Estructura primaria (nanofibras como entes individuales): morfología de las nanofibras y estructura cristalina.
- Estructura secundaria (granos formados por aglomerados de nanofibras): volumen, tamaño y distribución de poro, área superficial, densidad del material, densidad de grano.
- Estructura terciaria (conjunto de granos): conductividad eléctrica y densidad aparente.

#### Estructura primaria

Los catalizadores de níquel o níquel-hierro dan lugar a nanofibras tipo “fishbone” o de grafenos inclinados. En las observaciones HRTEM se ha podido comprobar esa morfología y, además, que las nanofibras crecen de forma unidireccional a partir de las partículas catalíticas. A modo de ejemplo, se muestran dos imágenes de CNFs (figura 3.2).

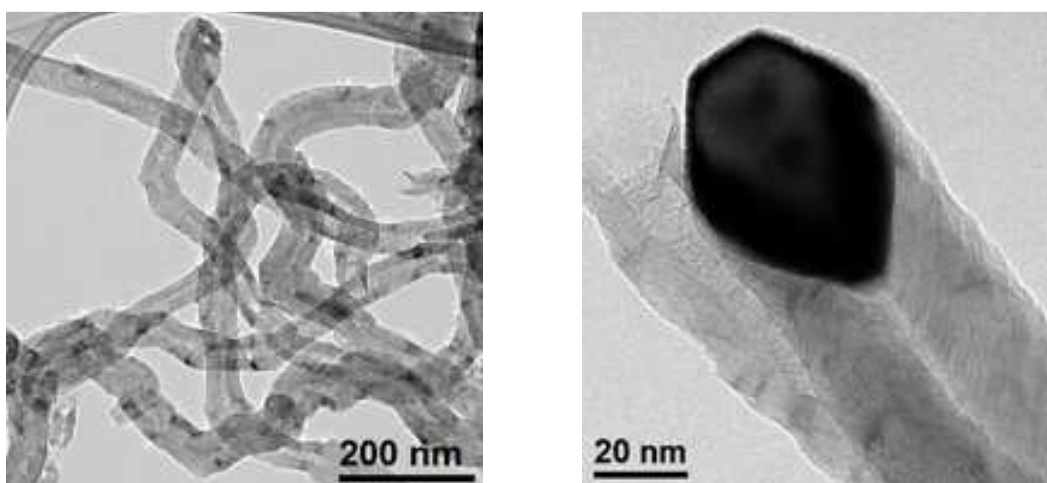


Figura 3.2. Micrografías HRTEM de un conjunto de nanofibras sintetizadas a 750°C (izquierda) y detalle de una nanofibra sintetizada a 650°C (derecha).

En las observaciones HRTEM de las muestras CNF550, CNF650 y CNF750, se han encontrado distintos diámetros externos de nanofibra de carbono en una misma muestra, al igual que distintos diámetros internos y ángulos de las capas grafénicas respecto al eje de crecimiento de la nanofibra.

Se ha podido comprobar cómo, a medida que aumenta la temperatura de reacción, aumenta el diámetro externo (aproximadamente 18 nm para 550 °C, 46 nm para 650 °C y 58 nm para 750 °C) y el volumen hueco dentro de la nanofibra (aproximadamente 3 nm para 550 °C, 10 nm para 650 °C y 17 nm para 750 °C). Al incrementar la temperatura, aumenta la velocidad de crecimiento de la nanofibra impidiendo que se completen las capas grafénicas [3]. Por otra parte, la distribución de tamaños es ancha, con lo que no se puede hablar de un tamaño único [3]. Este amplio intervalo de diámetros se debe principalmente a los diferentes tamaños de partícula del catalizador utilizado. Por supuesto, estos valores comentados, representan a las observaciones realizadas y no a todo el material sintetizado. En la figura 3.3. se muestra un ejemplo puntual.

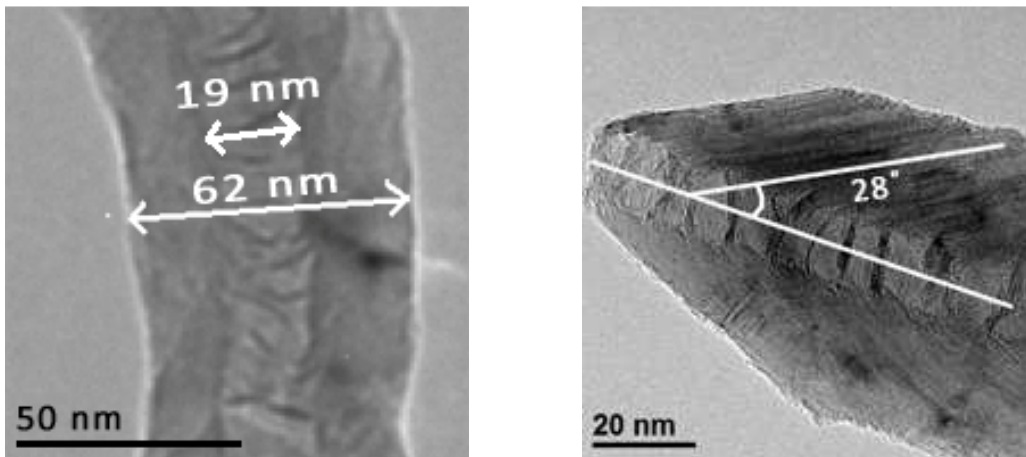


Figura 3.3. Micrografías HRTEM de dos CNFs sintetizadas a 750 °C con medición de diámetros (izquierda) y ángulo de los planos grafénicos respecto al eje de crecimiento (derecha).

También se han medido los ángulos que forman las capas grafénicas con los ejes de crecimiento de las nanofibras (figura 3.3.), encontrando varios ángulos en cada nanofibra observada. En la muestra CNF550 no se han medido debido a la poca claridad de las imágenes. Los valores encontrados oscilan entre 21° y 43° aproximadamente, tomando valores bajos la muestra de alta temperatura CNF750. Según otros investigadores la partícula metálica entra en un estado cercano al líquido deformándose y haciéndose más alargada cuando se somete a altas temperaturas, por ello, los ángulos formados son más agudos [24].

La estructura cristalina del carbono se ha determinado por difracción de rayos X (XRD) (Anexo D). El material carbonoso sintetizado presenta naturaleza turbostrática, con un grado de cristalinidad menor que el del grafito perfecto debido a la presencia de imperfecciones.

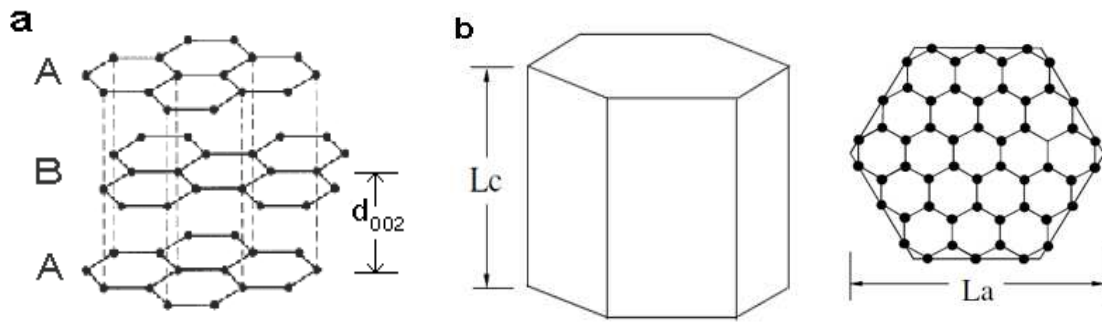


Figura 3.4. Distancia entre capas grafénicas (a) y forma del cristal (b) del grafito de estructura hexagonal [5].

Por ello, la distancia entre capas grafénicas ( $d_{002}$ ) (figura 3.4.) es algo mayor que en un grafito perfecto (3,354 Å). De manera que, cuanto menor sea la distancia entre grafenos, mayor será el ordenamiento del material, consiguiendo así mejores propiedades mecánicas, térmicas y eléctricas. El grado de grafitización ( $g$ ) puede calcularse utilizando el modelo de Maire y Mering (válido para  $3,354 \leq d_{002} \leq 3,440$  Å) [24, 25]:

$$d_{002} = 3,354 + 0,086 (1 - g) \quad \text{Å} \quad (\text{Ec. 3.1.})$$

Por otra parte, valores altos de tamaño de dominio cristalino del carbono (figura 3.4.) en el eje  $c$  ( $L_c$ ) y en el eje  $a$  ( $L_a$ ) corresponden a estructuras más semejantes a la del grafito. Por último, con la espectroscopía Raman (Anexo D), se ha podido determinar el grado de orden estructural del carbono mediante el cociente de intensidades de pico  $I_D/I_G$ , de tal forma que, cuanto más alto sea éste, más defectos habrá en la red cristalina [26, 27].

En la tabla 3.4., se muestran los valores de los parámetros.

Tabla 3.4. Propiedades estructurales. n.g. = no grafitico

ID Muestra	$L_c$ nm	$L_a$ nm	$d_{002}$ Å	Grado de grafitización %	$I_D/I_G$
CNF550	6,0	< 2	3,370	81	2,39
CNF600	6,9	2,4	3,362	91	1,87
CNF650	8,7	2,9	3,361	92	1,53
CNF700	9,5	5,0	3,357	97	0,87
CNF750	9,6	4,3	3,365	87	1,03
CNFANT	9,0	5,4	3,375	76	0,82
CBVUL	2,0	3,0	3,573	n.g.	1,48

Se puede observar que, al aumentar la temperatura, el tamaño de dominio cristalino ( $L_c$  y  $L_a$ ) aumenta hasta 700 °C. Lo mismo ocurre con el grado de grafitización, que va de 81% a 97%, aproximadamente. Entre todas las muestras, la sintetizada a 700 °C es la que presenta el mayor grado de grafitización obtenido y, además, es la segunda con mayor tamaño de dominio cristalino y menor índice de defectos. Teniendo en cuenta las nanofibras Antolín, éstas poseen un grado de grafitización menor (76%) que las de propia síntesis en el ICB. Por el contrario, presentan menos defectos cristalinos (menor valor de  $I_D/I_G$ ) y tamaños de dominio cristalino altos. En contraposición, el negro de carbono (CBVUL) presenta un grado de ordenamiento cristalino bajo.

### **Estructura secundaria**

La estructura secundaria hace referencia a los granos que forman los aglomerados de nanofibras, éstos se han observado por microscopía electrónica de barrido (SEM). A modo de ejemplo, en la figura 3.5., se presentan dos micrografías de la muestra CNF600.

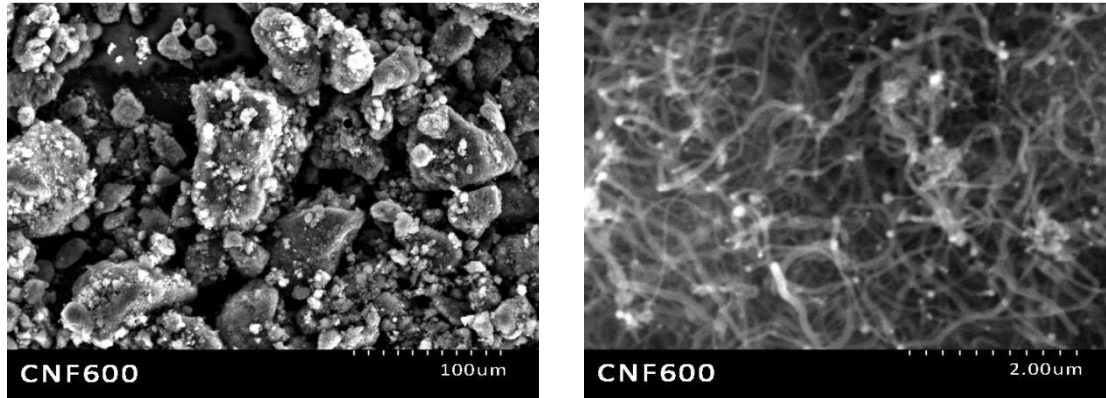


Figura 3.5. Micrografías electrónicas de barrido (SEM) de la muestra CNF600. Granos (izquierda) y nanofibras (derecha).

Las propiedades texturales se han obtenido mediante los análisis de fisisorción de  $N_2$  y de pycnometría de He realizados. Un requisito indispensable de las muestras carbonosas estudiadas, para la posterior aplicación como soportes catalíticos, es poseer un área superficial alta para obtener una buena dispersión del catalizador (Pt). Por otra parte, el volumen de poro y la distribución de tamaño de poro condicionarán la difusividad de gases y líquidos a través de la estructura porosa del sólido. En la tabla 3.5., se muestran dichas propiedades junto con la densidad del material y de grano.

Tabla 3.5. Propiedades texturales de los materiales carbonosos.

ID Muestra	Área superficial $m^2/g$	Volumen de poro $cm^3/g$	Tamaño medio de poro $\text{Å}$	Densidad real del material $g/cm^3$	Densidad de grano $g/cm^3$
CNF550	183	0,53	37	2,18	1,01
CNF600	150	0,43	36	2,19	1,13
CNF650	113	0,32	37	2,25	1,32
CNF700	97	0,21	37	2,29	1,55
CNF750	92	0,24	37	2,25	1,45
CNFANT	151	0,46	102	2,16	1,08
CBVUL	208	0,40	102	1,85	1,07

Las áreas superficiales específicas (método BET) de las nanofibras sintetizadas son menores que la de CBVUL y CNFANT (salvo CNF550 para ésta última). En cuanto a la tendencia con la temperatura se puede observar que, a medida que aumenta la temperatura de reacción, disminuye el área superficial desde un valor de  $183 m^2/g$  para CNF550 hasta  $92 m^2/g$  para CNF750. Atendiendo a este parámetro, entre las cinco muestras sintetizadas, CNF550 parece ser la mejor como soporte catalítico. El área superficial específica está relacionada con el diámetro de las nanofibras de una muestra, cuanto mayor sean estos

diámetros menor será el área superficial, como se puede comprobar si se comparan con los valores de diámetros presentados anteriormente.

Las densidades están directamente relacionadas con el volumen de poro, cuanto más volumen de poro presente un material por unidad de masa más hueco vacío habrá y, por lo tanto, menos denso será. Por ello, al aumentar el volumen de poro disminuye la densidad de grano. En cuanto a la tendencia con la temperatura, el volumen de poro disminuye conforme aumenta la temperatura, yendo desde 0,53 cm<sup>3</sup>/g (CNF550) hasta 0,21 cm<sup>3</sup>/g (CNF700), en CNF750 aumenta ligeramente. La tendencia de las densidades van a la inversa, éstas aumentan con la temperatura hasta 700°C, luego disminuye levemente.

Por último, cabe destacar que los diámetros medios de poro obtenidos por el método BJH en isotermas de adsorción, alrededor de 37 Å, se corresponden con materiales mesoporosos (20 - 500 Å), aunque, como ya se ha comentado, la porosidad de este tipo de materiales la aportan los huecos entre nanofibras, lo cual da lugar a distribuciones de poro muy anchas (no mostradas).

### **Estructura terciaria**

La conductividad eléctrica de las nanofibras de carbono es de gran importancia para la posterior aplicación como soporte electrocatalítico, ya que facilitará el transporte de los electrones puestos en juego en la reacción catódica de reducción de oxígeno. La conductividad ha sido estudiada en función de varios parámetros: temperatura de síntesis, presión y cantidad de muestra. Debido al gran número de gráficas y tablas realizadas, sólo se mostrarán las más representativas.

Al ejercer presión sobre las muestras carbonosas se deforman los granos elástica o plásticamente, pudiendo llegar a romperse la estructura primaria de las nanofibras. De esta manera, se reducen los huecos existentes y los granos se reordenan consiguiendo incrementar el número de coordinación de contacto y disminuyendo así la resistencia eléctrica, como se puede comprobar en la figura 3.6., donde, a medida que aumenta la presión para una temperatura de síntesis dada, aumenta la conductividad eléctrica de modo logarítmico con la presión.

Para una misma presión, se puede observar que, a medida que el sólido es menos poroso (aumento de temperatura de síntesis), la conductividad que presenta es mayor debido al menor volumen de huecos existente y por tanto, menor resistencia eléctrica.

Por otra parte, como se ha comentado anteriormente, al aumentar la temperatura de síntesis incrementa el grado de cristalinidad del carbono, por ello la conductividad de CNFs obtenidas a altas temperaturas es mayor que las obtenidas a bajas temperaturas, porque las capas grafénicas están más ordenadas y ofrecen menos resistencia al paso de la corriente eléctrica.

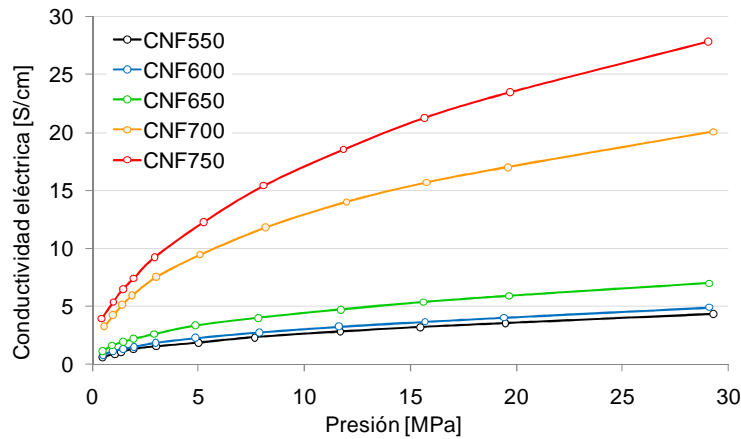


Figura 3.6. Conductividad eléctrica de las muestras sintetizadas en función de la presión ejercida.

Teóricamente la conductividad no debería depender de la altura de columna de la muestra, siendo únicamente función de la presión y características de la muestra. Sin embargo, debido a la fricción de los granos entre sí y con las paredes, se crea un perfil de presiones dentro de la muestra y, por tanto, los contactos de los granos entre sí son heterogéneos haciendo que la conductividad disminuya con la altura de muestra a partir de un valor máximo [12]. Por otra parte, el efecto pared del sistema causa otra anomalía en el comportamiento descrito. Este efecto se produce por la orientación de los granos con las paredes del cilindro contenedor que provoca una conductividad eléctrica variable para alturas menores a la correspondiente a la conductividad máxima. En esta situación de conductividad máxima, los efectos de la orientación preferencial de granos y la heterogeneidad de densidad son mínimos. Además, la altura correspondiente a la conductividad máxima se desplaza a valores más altos a medida que aumenta la anisotropía del material [12]. Este comportamiento se puede observar en la figura 3.7., donde, las líneas negras unen puntos correspondientes a cantidades de muestra idénticas.

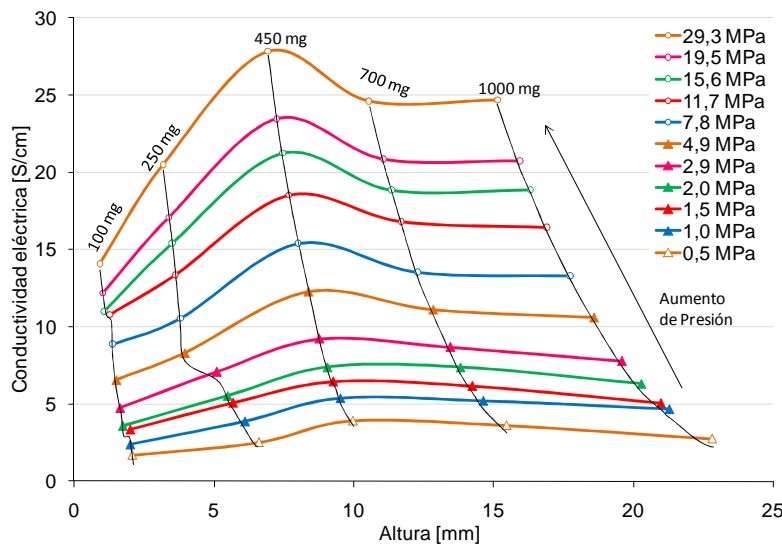


Figura 3.7. Conductividad eléctrica de la muestra CNF750 en función de la altura.

Las muestras ensayadas son de la misma naturaleza, es decir, son nanofibras de carbono, además éstas poseen formas y tamaños de grano similares. Por ello, y analizando



los resultados de conductividad máxima, se puede concluir que la altura óptima de columna de dicho material está en torno a 7 – 10 mm.

En la siguiente gráfica (figura 3.8.), se representa la anterior curva descrita pero esta vez con la densidad aparente para todas las cantidades ensayadas de la muestra CNF650. Al aumentar la presión lógicamente aumenta la densidad aparente. Sin embargo, si atendemos a la tendencia de las cantidades ensayadas, se puede observar un descenso en la cantidad de muestra más pequeña (100 mg). Posiblemente, dicho descenso, se deba a la orientación de los granos con el cilindro contenedor, la cual se hace más notable en cantidades pequeñas de muestra. Además, en estas situaciones de poca cantidad de material, se ha encontrado un comportamiento no lineal entre la conductividad y la masa, es decir, un pequeño incremento en la altura de la columna conlleva una disminución importante en la conductividad eléctrica (figura 3.7., caso 100 mg) [12].

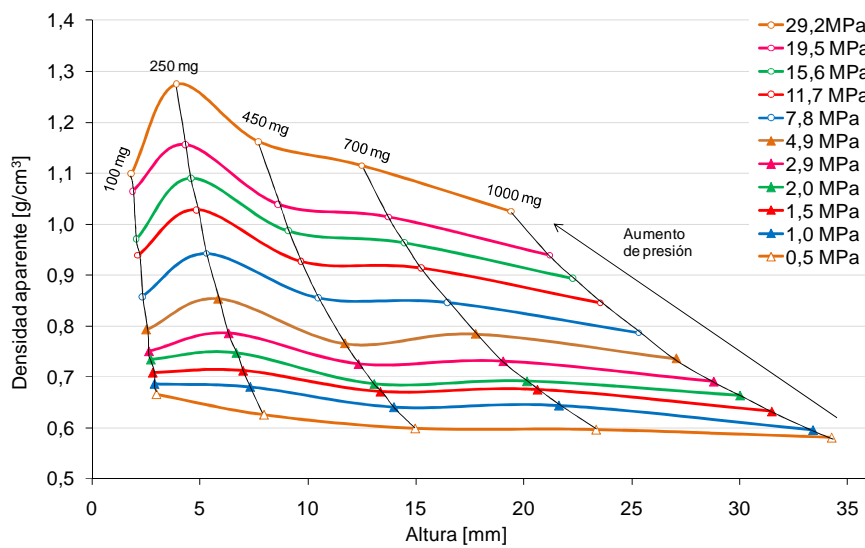


Figura 3.8. Densidad aparente de la muestra CNF650 en función de la altura.

Una vez optimizada la cantidad de muestra necesaria para la determinación de la conductividad eléctrica, se tomarán los valores máximos obtenidos con cada uno de los materiales estudiados. En la figura 3.9. se representan esas conductividades máximas frente a la fracción volumétrica de material conductor, de manera que, a igual fracción volumétrica, el número de contactos entre agregados del mismo tamaño es similar, pudiendo comparar las muestras entre sí [26]. La fracción volumétrica se ha calculado como el cociente entre la densidad aparente y la densidad real (picnometría de He) del material.



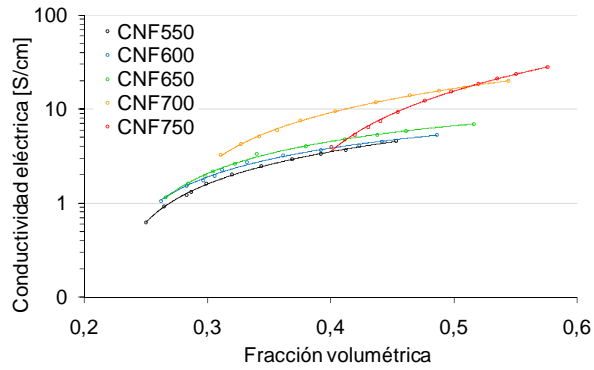


Figura 3.9. Conductividad eléctrica de las muestras sintetizadas en función de la fracción volumétrica.

Al aumentar la temperatura de síntesis de CNFs, dada una fracción volumétrica, aumenta la conductividad eléctrica, salvo para las curvas de CNF700 y CNF750 en fracciones volumétricas menores a 0,5. La diferencia entre ellas puede deberse a los ligeros cambios en porosidad observados por fisorción de  $N_2$ , donde CNF750 tiene un mayor volumen de poro y menor densidad. Además, a medida que aumenta la fracción volumétrica (incremento de la fracción de materia), aumenta la conductividad eléctrica debido a la reducción de volumen hueco del material. Comparando con experimentos de otros investigadores, las muestras sintetizadas se sitúan en valores parecidos a los obtenidos para distintos materiales carbonosos en forma de polvo [12].

Hasta este punto de la caracterización de la estructura terciaria, se han descrito los resultados obtenidos comparando solamente las distintas muestras sintetizadas. No se han incluido las dos muestras comerciales consideradas (CNFANT y CBVUL) por una mayor claridad de las comparaciones gráficas. A continuación se presentan dos gráficas que incluyen las muestras comerciales.

En la figura 3.10., donde se representa la conductividad eléctrica frente a la presión, se puede observar que la curva de la muestra CNFANT queda por debajo de todas las otras muestras, en cambio, la muestra CBVUL, se sitúa entre la muestra CNF650 y CNF700 en cuanto a conductividades se refiere. Por otro lado, en la gráfica correspondiente a la dependencia con la fracción volumétrica (derecha), para los intervalos de fracción volumétrica de las dos muestras comerciales, CBVUL posee conductividades mayores que el resto de muestras, en cambio, CNFANT se sitúa por debajo del resto de curvas (salvo para sus tres valores más bajos).

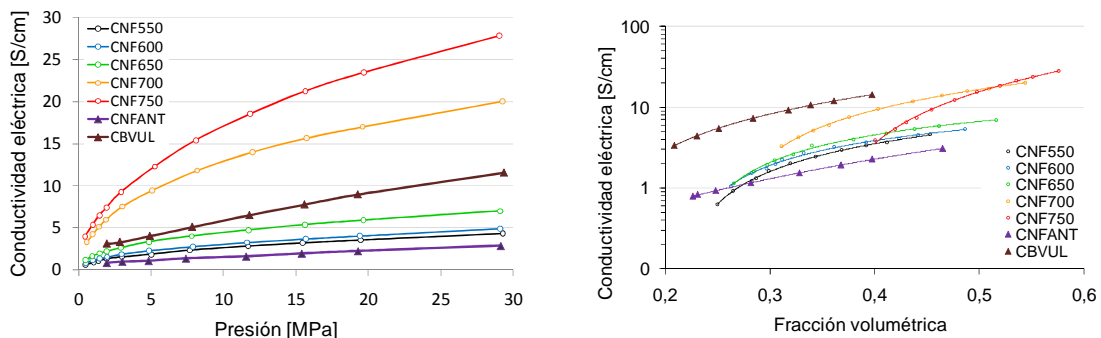


Figura 3.10. Comparaciones entre CNFs sintetizadas y materiales carbonosos comerciales. Conductividad eléctrica respecto a la presión (izquierda, masa ensayada 450 mg) y a la fracción volumétrica (derecha).

La teoría de la percolación describe sistemas binarios con bastante éxito pudiendo ser aplicada a la compactación de polvos carbonosos [12], considerando que el material estudiado se trata de una mezcla heterogénea compuesta por el material carbonoso de las nanofibras y por los huecos de aire existentes entre ellos. Aplicando una simplificación de la ecuación general de la media efectiva (GEM) (ec. 3.2.) se puede calcular, mediante una regresión lineal, la conductividad de la fase conductora (carbono). Ésta será la máxima conductividad hipotética que puede dar un material carbonoso, es decir, la conductividad que daría en el caso de poder compactar totalmente el material eliminando su porosidad, siendo mayor que cualquier valor de conductividad medido experimentalmente (tabla 3.6.).

$$\sigma_m = \sigma_h \left( \frac{\phi - \phi_c}{1 - \phi_c} \right)^{t'} \quad (\text{Ec. 3.2.})$$

donde:  $\sigma_m$ : conductividad de la mezcla binaria carbono-aire

$\sigma_h$ : conductividad de la fase conductora (carbono)

$\Phi$ : fracción volumétrica de los granos

$\Phi_c$ : umbral de percolación (min.  $\Phi$ )

$t'$ : exponente de percolación dependiente de la morfología de los granos (0,6-2,2).

Tabla 3.6. Conductividades de los sistemas binarios CNF - Aire.

ID Muestra	Conductividad S/cm	
	Fase de alta conductividad	Mezcla binaria (P = 29,3 MPa para las cantidades óptimas)
CNF550	9,6	4,6
CNF600	12,4	5,4
CNF650	20,2	7,0
CNF700	78,0	20,1
CNF750	215,9	27,9

Los datos utilizados en las regresiones lineales han sido los correspondientes a los valores máximos de conductividad, obteniendo altos coeficientes de regresión lineal (en torno a 0,992). Se pueden consultar los cálculos en el Anexo E.

La conductividad hipotética de los granos aumenta a medida que incrementa la temperatura de síntesis de las nanofibras, como las conductividades experimentales. Sin embargo, ésta sigue una tendencia exponencial, al contrario de lo que cabría esperar observando la caracterización fisico-química descrita anteriormente, la cual apuntaba a una variación más gradual, como ocurre con las conductividades aparentes.

### 3.3. Actividad electrocatalítica

Una vez caracterizados los materiales carbonosos, éstos han sido utilizados como soportes catalíticos de platino, para la posterior preparación de electrodos. Tanto la actividad electrocatalítica de dichos electrodos como la resistencia a la degradación de platino, serán estudiadas en una celda convencional hacia la reducción de oxígeno, relacionándolas con la caracterización fisico-química de los soportes.

En primer lugar se prepararon catalizadores de platino soportados sobre materiales carbonosos nanoestructurados. La dispersión de las partículas metálicas de platino en los soportes carbonosos se observó mediante microscopía HRTEM. En todas las muestras se hallaron partículas de platino bien distribuidas por la superficie de las nanofibras aunque también se encontraron, en menor medida, algunas aglomeraciones de éstas, lo que se traduce en una pérdida de superficie electroactiva con respecto a una dispersión completa. A modo de ejemplo, se muestran estos dos hechos en la figura 3.11.

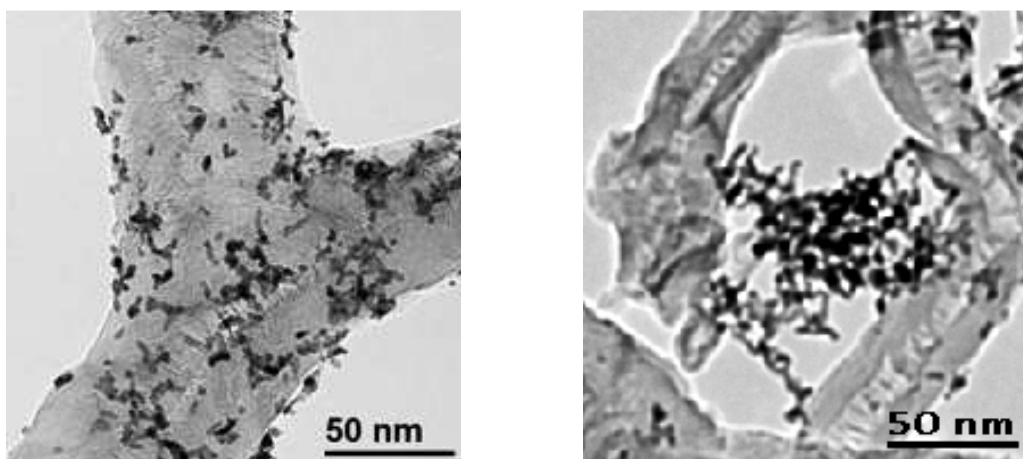


Figura 3.11. Micrografías HRTEM de catalizador de platino soportado sobre CNF650. Izquierda: partículas de platino relativamente bien dispersadas. Derecha: partículas de platino aglomeradas.

Los catalizadores se sometieron a análisis EDX y TGA con el fin de conocer la concentración másica de Pt. Ambos métodos aportaron resultados cercanos a la concentración objetivo (20% Pt en peso) (Anexo D).

Una vez obtenidos dichos catalizadores, éstos fueron aplicados en capas de difusión de gas por el método de impregnación para obtener los electrodos (Anexo C). La actividad electroactiva de éstos depende principalmente del soporte carbonoso (conductividad eléctrica y área superficial) y del área superficial electroactiva (dispersión y tamaño de cristal de Pt).

Los ensayos de voltamperometría cíclica a 25 °C (figura 3.12.) han reportado información sobre la adsorción/desorción de H y la oxidación/reducción de Pt, obteniendo de ellos las áreas superficiales electroactivas (ECSA). Los valores de tales áreas se muestran en la tabla 3.7., mientras que los cálculos se detallan en el Anexo F.

Tabla 3.7. Áreas superficiales electroactivas y partículas de Pt.

ID Electrodo	ECSA $\text{m}^2/\text{g}_{\text{Pt}}$	MSA $\text{m}^2/\text{g}_{\text{Pt}}$	Tamaño cristal Pt nm	Distancia interparticular Pt nm
E-Pt/CNF550	34	81	3,5	21,9
E-Pt/CNF600	47	88	3,2	16,7
E-Pt/CNF650	40	80	3,5	16,8
E-Pt/CNF700	32	87	3,2	13,5
E-Pt/CNF750	21	92	3,1	11,3
E-Pt/CNFANT	23	92	3,1	16,7
E-Pt/CBVUL	29	92	3,0	18,6
E-E TEK	54	118	2,4	~13

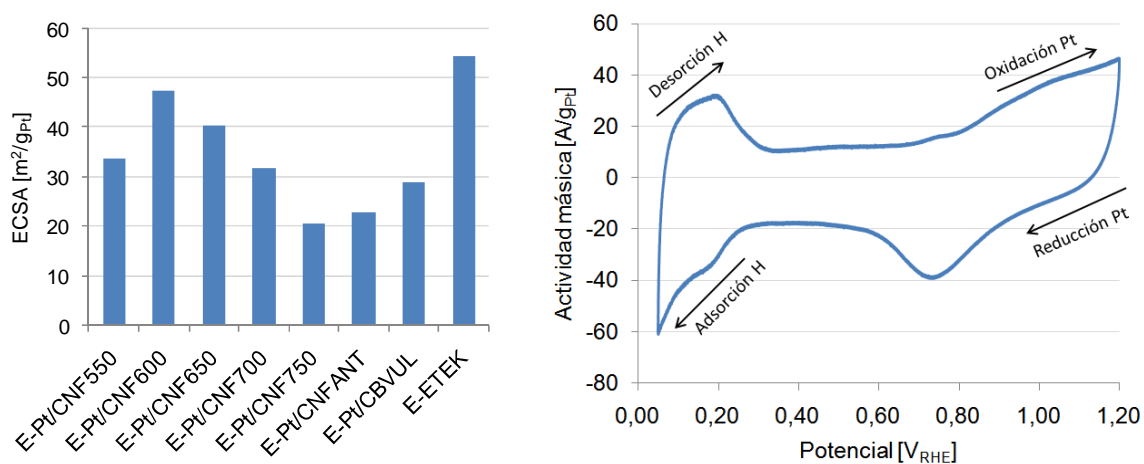


Figura 3.12. Área superficial electroactiva (izquierda) y voltamperograma cíclico de E-Pt/CNF600 (derecha).

Entre los electrodos con soporte de obtención propia, el de mayor área superficial electroactiva es E-Pt/CNF600 ( $47 \text{ m}^2/\text{g}_{\text{Pt}}$ ). La tendencia con la temperatura de síntesis de las CNFs es similar a la de una parábola con el máximo en dicho electrodo (figura 3.12.). El electrodo con catalizador comercial E-E TEK supera a todos los electrodos estudiados ( $54 \text{ m}^2/\text{g}_{\text{Pt}}$ ). Los valores de ECSA han resultado ser entre dos y cuatro veces menores que las áreas superficiales teóricas (MSA) (Anexo F).

Por otra parte, en la tabla 3.7., se han calculado los tamaños de cristal de Pt mediante XRD, obteniéndose una estrecha distribución de tamaños con un promedio de 3,2 nm, valor que se aproxima al óptimo (3 nm) para conseguir la máxima actividad másica ( $\text{A}/\text{g}_{\text{Pt}}$ ). En cambio, si hablamos de actividad específica ( $\text{A}/\text{m}^2_{\text{Pt}}$ ), ésta aumenta con el tamaño de cristal de Pt [28]. También se presentan las distancias teóricas entre partículas de Pt cuyos valores van desde 11 nm hasta 22 nm, siendo preferibles distancias mayores de 20 nm para maximizar la actividad específica [29]. El cálculo de los parámetros comentados puede verse en el Anexo D.

Los estudios de polarización realizados han permitido analizar las prestaciones de los electrocatalizadores en cuanto al proceso de reducción de oxígeno (ORR). En la literatura

se han descrito dos reacciones principales en medios ácidos, siendo preferible aquella que no involucra especies peróxidas [13, 14]:



En la figura 3.13., se presentan las curvas de polarización de los electrocatalizadores ensayados a 25 °C. Además, se amplía la zona de altos potenciales ya que es la más próxima a las condiciones de trabajo utilizadas en las celdas de combustible tipo PEM.

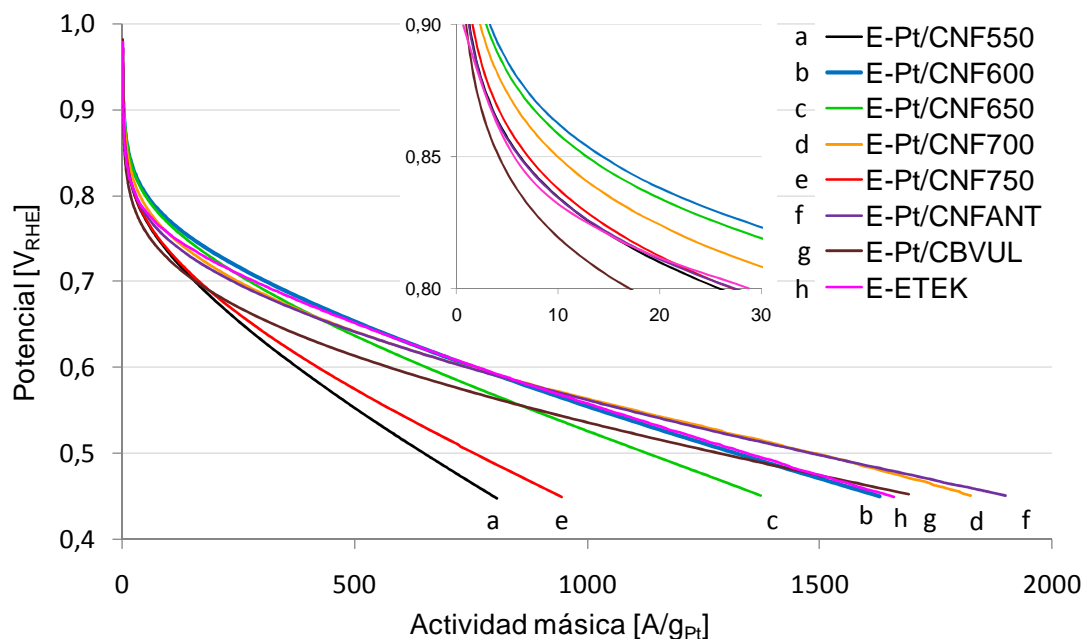


Figura 3.13. Polarización en régimen pseudo-estacionario en ORR. Temperatura 25 °C.

A altas densidades de corriente (zona de bajos potenciales donde controla la resistencia a la transferencia de materia), E-Pt/CNFANT y E-Pt/CNF700 son los electrodos que mayor actividad másica presentan. Esta mayor actividad másica del electrodo E-Pt/CNF700 seguramente se debe a que su soporte carbonoso, respecto a otros soportes de preparación propia, presenta una alta conductividad eléctrica y es el de mayor grado de grafitización, por lo que conducirá más fácilmente los electrones puestos en juego en la reducción de oxígeno, corroborada por la baja resistencia óhmica medida por el método de interrupción de corriente (Anexo F). Por otra parte, a bajas densidades de corriente (zona de altos potenciales donde controla la activación), el electrodo con mayor actividad másica es el E-Pt/CNF600 (54 A/g<sub>Pt</sub> a 0,80 V<sub>RHE</sub>), valor sensiblemente mayor que los que presentan los electrodos de soportes comerciales (17-29 A/g<sub>Pt</sub> a 0,80 V<sub>RHE</sub>). Esta mayor actividad coincide con que Pt/CNF600 posee la mayor área superficial electroactiva (sin considerar E-ETEK) disponiendo de un mayor número de sitios activos.

Esta alta actividad de E-Pt/CNF600 se puede observar en la figura 3.14., donde este electrodo posee el máximo de actividad másica de los electrocatalizadores con soporte de síntesis propia. A partir de este electrodo, el cual se sintetizó a 600 °C, a medida que aumenta la temperatura de síntesis de CNFs disminuye la actividad másica. En cambio,

atendiendo a la gráfica de actividad específica ( $A/m^2_{Pt}$ ), el máximo lo presenta E-Pt/CNF750. Esto se debe a que, al referirlo a ECSA, se ponen de manifiesto las propiedades conductoras del soporte de manera que, al ser CNF750 el soporte sintetizado que más conductividad eléctrica presenta, es el que ofrece mayor actividad.

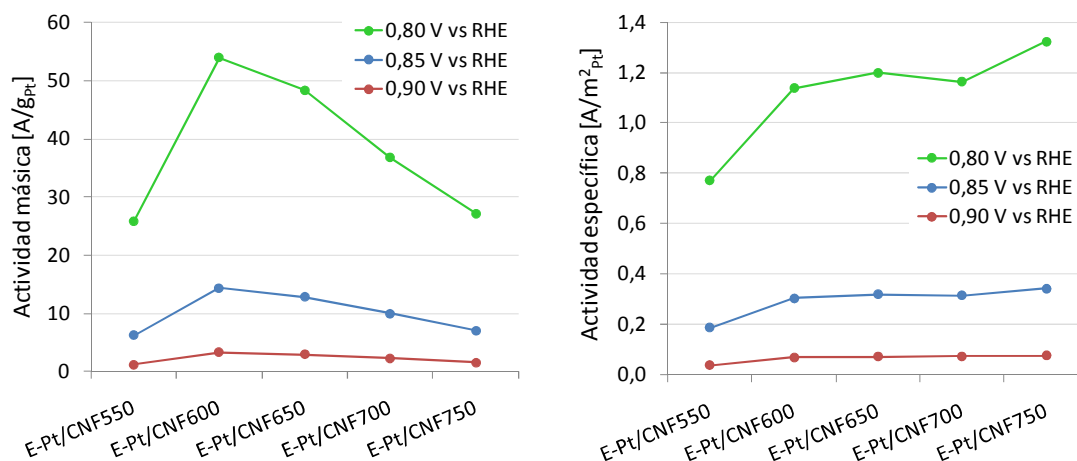


Figura 3.14. Actividad másica (izquierda) y actividad específica (derecha) en la zona de altos potenciales. Temperatura 25 °C.

A continuación, se analizarán los resultados obtenidos en los ensayos electroquímicos a diferentes temperaturas (rango 25 – 60 °C) con el fin de ver el efecto de la temperatura de reacción. Al aumentar la temperatura de reacción, la cinética de ORR se ve incrementada como se puede observar en la figura 3.15., de tal manera que, para un mismo potencial, la actividad másica es mayor a medida que aumenta la temperatura (dependencia tipo Arrhenius).

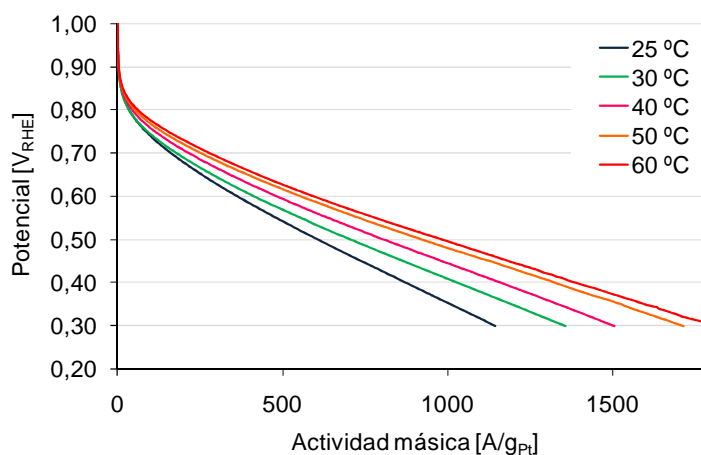


Figura 3.15. Curvas de polarización de ORR para diferentes temperaturas. Electrodo E-Pt/CNF700.

Mediante la ecuación de Arrhenius se han calculado las entalpías de activación ( $\Delta H^*$ ) de la reducción de oxígeno a diferentes potenciales [30]. Esta ecuación (Ec. 3.4.) se ha utilizado bajo la hipótesis de que las resistencias al paso de la corriente eléctrica a través de la capa de ionómero (Nafion) que recubre al catalizador y de la capa límite del electrolito respecto al electrodo son despreciables a bajas densidades de corriente.

$$\left. \frac{\partial(\log j)}{\partial(1/T)} \right|_E = \frac{\Delta H^*}{2,3R} \quad (\text{Ec. 3.4.})$$

donde  $j$  es la densidad de corriente eléctrica o actividad másica.

A modo de ejemplo, se muestra la aplicación de la ecuación de Arrhenius para el electrodo E-Pt/CNF600 en la figura 3.16. mientras que en la tabla 3.8. se presentan los valores de las entalpías de activación obtenidos. Éstas se han calculado en la zona controlada por la activación (control cinético) y han resultado ser algo menores que los publicados para catalizadores de Pt/C comerciales de alrededor de 20 - 25 kJ/mol, que coincide con el valor obtenido para el E-TEK de 19 kJ/mol [30].

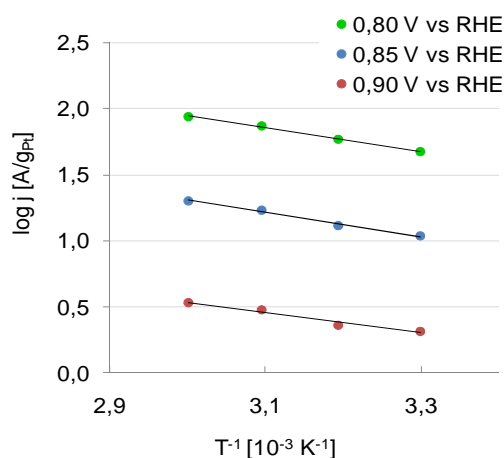


Figura 3.16. Gráfica de Arrhenius para la reacción de reducción de oxígeno. Electrodo E-Pt/CNF600.

Tabla 3.8. Entalpías de activación obtenidas a 0,80 V<sub>RHE</sub> y pendientes de Tafel. <sup>a</sup> Región de bajas densidades de corriente.

ID Electrodo	$\Delta H^*$ kJ/mol	Pendiente Tafel <sup>a</sup> mV/dec	
		25 °C	60 °C
E-Pt/CNF550	14	68	87
E-Pt/CNF600	18	74	62
E-Pt/CNF650	15	70	63
E-Pt/CNF700	17	74	75
E-Pt/CNF750	17	72	68
E-Pt/CNFANT	16	68	95
E-Pt/CBVUL	13	73	75
E-ETEK	19	62	66

Por otro lado, no se han observado grandes diferencias en las pendientes de Tafel calculadas (Anexo F) (entre 68 y 80 mV/dec) de manera que se puede decir que, el mecanismo de adsorción de oxígeno ha resultado ser similar al tipo Temkin, para el intervalo de temperaturas ensayado, siendo preferible al otro mecanismo de adsorción (tipo Langmuir) con pendientes cercanas a 120 mV/dec [31] (tabla 3.8.).

Además, se han realizado ensayos a 60 °C de reducción de oxígeno con aire ambiental en vez de oxígeno puro ya que son condiciones más cercanas a las de trabajo del cátodo de una pila de combustible. Dicho cambio consiste en una disminución de la actividad debida principalmente a la menor concentración de oxígeno en el gas alimentado, otras causas podrían ser los contaminantes presentes en el aire [32]. La actividad másica es aproximadamente un 70 - 80% menor, de acuerdo con la concentración de O<sub>2</sub> en aire (figura 3.17.).

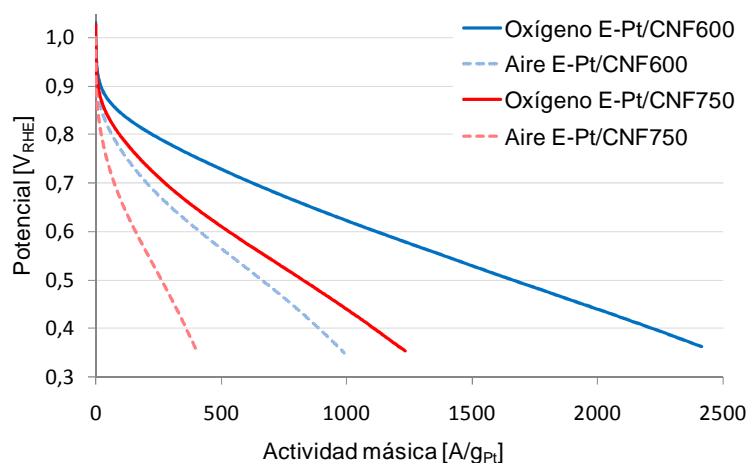


Figura 3.17. Polarizaciones de ORR con oxígeno puro y con aire a 60 °C.

Otro aspecto importante de un electrocatalizador, aparte de una elevada actividad, es una alta resistencia a la degradación. Cada uno de los electrodos ha sido sometido a un proceso de degradación acelerada de Pt mediante el ciclado de potencial (1000 ciclos en el intervalo 0,60 - 1,20 V<sub>RHE</sub>). En la figura 3.18. se muestra un ejemplo del cambio del voltaperograma cíclico tras la degradación del Pt, donde se observa la disminución de las áreas correspondientes a la adsorción y desorción de H, así como las de oxidación y reducción del Pt.

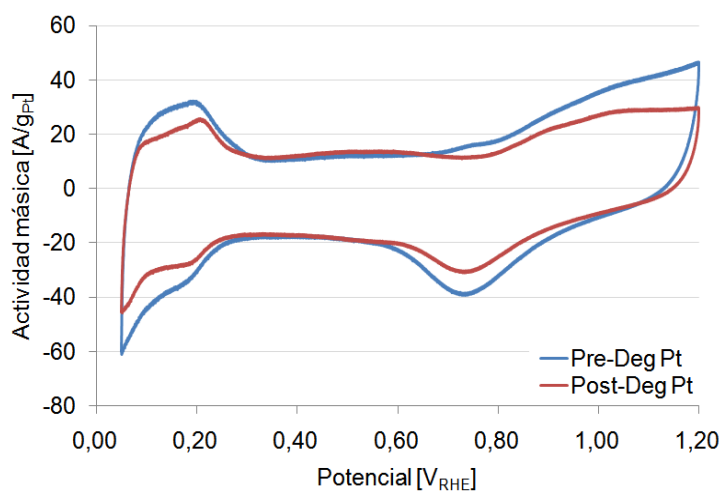


Figura 3.18. Voltametría cíclica del electrodo E-Pt/CNF600 antes y después de la degradación del Pt.

La degradación del Pt conlleva una pérdida de actividad del electrocatalizador ya sea por sinterización de las partículas metálicas o por disolución de los iones Pt<sup>2+</sup> en el electrolito [33, 34]. Pruebas realizadas a los electrodos con EDX (Anexo D) han permitido comparar la concentración másica de Pt de la zona degradada y sin degradar, concluyendo que ambos fenómenos intervienen en la degradación, siendo la sinterización la predominante en todos los electrodos. No tanto en E-Pt/CNF600, E-Pt/CNF750 y E-Pt/CBVUL, donde la contribución de la dilución de platino cobra importancia.

Dicha pérdida de actividad se ve reflejada en el área superficial electroactiva (ECSA) (tabla 3.9. y figura 3.19.). Tal y como ocurría antes de la degradación de Pt, después de ésta el electrodo E-Pt/CNF600 sigue siendo el que mayor actividad másica presenta (27 A/g<sub>Pt</sub> a



0,80  $V_{RHE}$ ), incluso más que los electrodos con catalizador comercial (7 - 19  $A/g_{Pt}$  a 0,80  $V_{RHE}$ ).

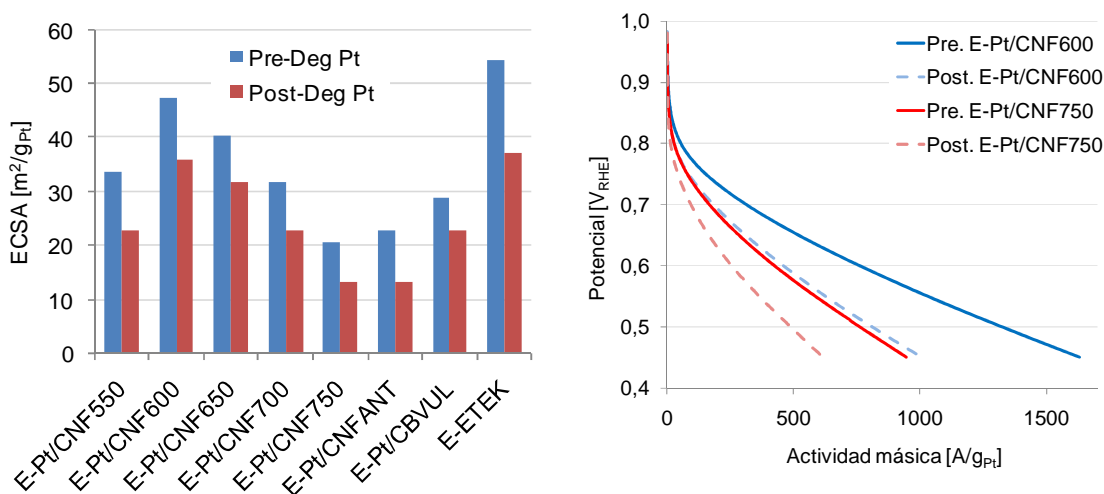


Figura 3.19. Área superficial electroactiva (izquierda) y actividad másica (derecha) antes y después de la degradación de Pt.

Tabla 3.9. Áreas superficiales electroactivas y pendientes de Tafel antes y después de la degradación del Pt. <sup>a</sup> Región de bajas densidades de corriente.

ID Electrodo	ECSA $m^2/g_{Pt}$			Pendiente Tafel <sup>a</sup> mV/dec	
	Pre-Deg Pt	Post-Deg Pt	Pérdida %	Pre-Deg Pt	Post-Deg Pt
E-Pt/CNF550	34	23	32	68	68
E-Pt/CNF600	47	36	24	74	75
E-Pt/CNF650	40	32	21	70	72
E-Pt/CNF700	32	23	28	74	80
E-Pt/CNF750	21	13	35	72	75
E-Pt/CNFANT	23	13	41	68	69
E-Pt/CBVUL	29	23	21	73	77
E-ETEK	54	37	32	62	69

Tras la degradación del Pt, entre los electrodos con soporte de preparación propia, el de mayor área superficial electroactiva sigue siendo E-Pt/CNF600 ( $36 m^2/g_{Pt}$ ), aunque no es el que menor pérdida porcentual presenta. El electrodo con catalizador comercial E-ETEK supera de nuevo a todos los electrodos estudiados ( $37 m^2/g_{Pt}$ ).

Por otra parte, y como ha ocurrido con la variación de temperatura (tabla 3.8.), las pendientes de Tafel son muy parecidas tanto antes como después de la degradación del Pt (tabla 3.9.), por lo que el mecanismo de adsorción de oxígeno sigue siendo similar.

Por último, las curvas de actividad másica y específica presentan formas similares (figura 3.20.) antes y después de la degradación del Pt. Además, tras la degradación del Pt,

los electrodos con mayor actividad siguen siendo E-Pt/CNF600 (actividad másica) y E-Pt/CNF750 (actividad específica).

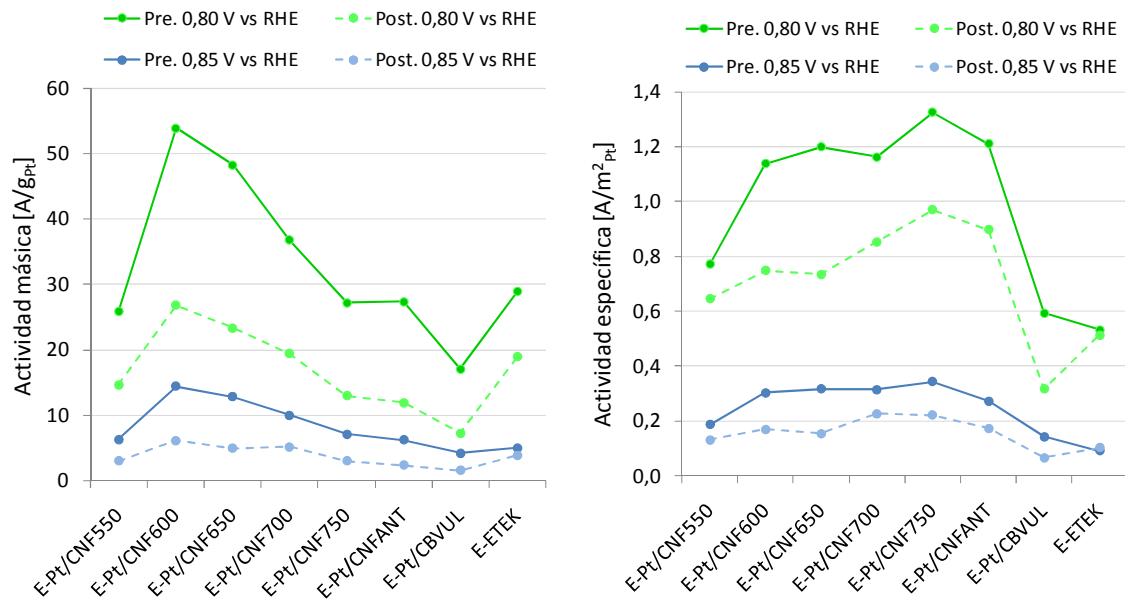


Figura 3.20. Actividad másica (izquierda) y actividad específica (derecha) en la zona de altos potenciales antes y después de la degradación del Pt. Temperatura 25 °C.

## 4. CONCLUSIONES

### Síntesis de nanofibras de carbono:

- Se han sintetizado nanofibras de carbono mediante descomposición catalítica de metano a diferentes temperaturas y a una velocidad aproximadamente constante de crecimiento.

### Caracterización de nanofibras de carbono:

- Mediante HRTEM se ha corroborado la formación de filamentos de grafenos inclinados (tipo *fishbone*) de tamaño entre 20 y 60 nm.
- El análisis de la estructura cristalina de los materiales sintetizados ha permitido conocer cuál de ellos es el más ordenado y más semejante al grafito, es decir, el de mejores propiedades. Se ha podido comprobar que a medida que se incrementa la temperatura de reacción aumenta el grado de grafitización, disminuyendo la distancia entre grafenos, la cantidad de defectos y aumentando el tamaño de dominio cristalino. La muestra que más se acerca a la estructura del grafito ha resultado ser CNF700, incluso más que las nanofibras comerciales CNFANT, alcanzando un grado de grafitización del 97%.
- Las áreas superficiales obtenidas son mayores a medida que disminuye la temperatura de reacción. Entre las nanofibras sintetizadas, la muestra CNF550 es la que posee la mayor área ( $183 \text{ m}^2/\text{g}$ ) de manera que, a priori, es la más favorable para obtener una adecuada dispersión de las partículas de platino esperando encontrar la mayor área superficial electroactiva (ECSA). El negro de carbono CBVUL es la muestra analizada que mayor área superficial presenta ( $208 \text{ m}^2/\text{g}$ ).
- Medidas de conductividad eléctrica realizadas a todas las muestras consideradas han revelado que, a medida que aumenta la temperatura de síntesis, incrementa la conductividad eléctrica, siendo la muestra CNF750 la que presenta mayor conductividad independientemente de la presión ejercida. En cambio, atendiendo a otros parámetros como la altura de la columna de nanofibras o la fracción volumétrica, la muestra CNF700 supera a CNF750 en algunos casos. Ambas muestras superan, para una misma presión, a las muestras comerciales. Sin embargo, para una misma fracción volumétrica, CBVUL presenta mayor conductividad eléctrica con lo que se deduce que la porosidad y morfología del material juega un papel fundamental en la conductividad eléctrica.
- Considerando todas las pruebas de conductividad realizadas con diferentes cantidades de nanofibras sintetizadas, se ha comprobado que para cada muestra carbonosa existe una cantidad en la que la conductividad alcanza un máximo, obteniendo una altura de columna de muestra óptima en torno a 7 – 10 mm.

- La aplicación de la teoría de la percolación ha permitido calcular los valores de conductividad intrínseca de los materiales estudiados, alcanzando valores entre 9 S/cm y 216 S/cm y dependiendo de la temperatura de síntesis de modo exponencial.

#### Actividad electrocatalítica:

- Se han sintetizado catalizadores de Pt soportado sobre CNFs, cuyos tamaños de partícula de Pt calculados (3,2 nm) son muy próximos a los óptimos (3 nm) para conseguir una actividad másica máxima.
- Entre los soportados en CNFs obtenidas en este proyecto, el electrodo de mayor ECSA es E-Pt/CNF600 con  $47 \text{ m}^2/\text{g}_{\text{Pt}}$  (antes de la degradación de Pt), frente a  $54 \text{ m}^2/\text{g}_{\text{Pt}}$  del electrodo con catalizador comercial ETEK. Sin embargo, E-Pt/CNF600, pese a ser el electrodo con soporte no comercial que mayor área presenta antes y después de la degradación de Pt, no es el que menor degradación sufre siendo en este sentido preferible el electrodo E-Pt/CNF650.
- En lo que a actividad catalítica en la reacción reducción de oxígeno (ORR) respecta, a bajos potenciales los electrodos E-Pt/CNF700 y E-Pt/CNFANT son lo que más actividad másica han aportado, mientras que, para altos potenciales, E-Pt/CNF600 es el mejor tanto antes de la degradación de Pt como después ( $54 \text{ A}/\text{g}_{\text{Pt}}$  y  $27 \text{ A}/\text{g}_{\text{Pt}}$  respectivamente a  $0,80 \text{ V}_{\text{RHE}}$  y  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ), coincidiendo con los resultados de ECSA. Si consideramos la actividad específica ( $\text{A}/\text{m}^2_{\text{Pt}}$ ), el electrodo con soporte de obtención propia que mayor actividad másica presenta es E-Pt/CNF750 debido seguramente a que es el que más conductividad eléctrica tiene. Se deduce por tanto que para una alta actividad catalítica es necesaria una situación de compromiso entre unas y otras propiedades del soporte.
- Las pendientes de Tafel han concluido que los mecanismos de adsorción de oxígeno son aproximadamente similares antes y después de la degradación de Pt y prácticamente para todas las temperaturas ensayadas (salvo casos puntuales). Al aumentar la temperatura en la semicelda, la cinética de ORR aumenta siguiendo una dependencia tipo Arrhenius. En la zona de altos potenciales, las entalpías de activación obtenidas son bastante próximas entre sí ( $13 - 19 \text{ kJ}/\text{mol}$  a  $0,80 \text{ V}_{\text{RHE}}$ ) y algo menores que las aportadas por otros investigadores ( $20 - 25 \text{ kJ}/\text{mol}$  a  $0,80 \text{ V}_{\text{RHE}}$ ).
- Al usar aire en lugar de oxígeno se ha observado cómo la concentración de oxígeno afecta sensiblemente a la actividad másica, disminuyendo entre un 70% y 80% en la zona de altos potenciales.

## 5. TRABAJOS FUTUROS

El trabajo desarrollado en este proyecto puede ser ampliado con diversos estudios de las nanofibras de carbono y su aplicación como soporte catalítico en electrodos. Se propone:

- Estudiar otros parámetros en la síntesis de nanofibras de carbono como la velocidad espacial o la composición de la alimentación ( $\text{CH}_4\text{-N}_2\text{-H}_2$ ) con el fin de analizar el efecto en las propiedades de las nanofibras de carbono.
- Determinar el efecto de la química superficial de las nanofibras de carbono en la actividad electrocatalítica. La presencia de grupos oxigenados puede afectar positivamente a la deposición de partículas de Pt en el soporte carbonoso. Los métodos que se pueden seguir son tratamientos de oxidación y/o térmicos como la exposición a gases oxidantes o la reacción con disoluciones ácidas.
- Estudiar la degradación del soporte carbonoso de los electrodos con el objetivo de conseguir la mejor interacción entre el soporte y la partícula catalítica.
- Ensayar los electrodos en el cátodo de una celda completa para estudiar la actividad electrocatalítica en una situación más cercana a su aplicación final.
- Estudiar la actividad electrocatalítica de los electrodos en medio básico y comparar con los resultados obtenidos en medio ácido.
- Analizar el efecto de los contaminantes habituales del aire ambiental en la actividad electrocatalítica de los electrodos.



## 6. BIBLIOGRAFÍA

- [1] Hughes T.V., Chambers C.R. Manufacture of carbon filaments. US Patent 405480, (1889).
- [2] Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*, 354 (1991) 56-58.
- [3] De Jong K.P., Geus J.W. Carbon nanofibers: catalytic synthesis and applications. *Catalysis Reviews - Science Engineering*, 42 (2000) 481-510.
- [4] Monthieux M., Kuznetsov V.L. Who should be given the credit for the discovery of carbon nanotubes?. *Carbon*, 44 (2006) 1621-1623.
- [5] Li Z.Q., Lu C.J., Xia Z.P., Zhou Y., Luo Z. X-ray diffraction patterns of graphite and turbostratic carbon. *Carbon*, 45 (2007) 1686-1695.
- [6] Zhu Y., Dai Y., Chen D., Yuan W. First-principles study of carbon diffusion in bulk nickel during the growth of fishbone-type carbon nanofibers. *Carbon*, 45 (2007) 21-27.
- [7] Suelves I., Lázaro M.J., Moliner R., Echegoyen Y., Palacios J.M. Characterization of NiAl and NiCuAl catalysts prepared by different methods for hydrogen production by thermo catalytic decomposition of methane. *Catalysis Today*, 116 (2006) 271-280.
- [8] Snoeck J.W., Froment G.F., Fowles M. Filamentous carbon formation and gasification: thermodynamics, driving force, nucleation and steady-state growth. *Journal of Catalysis*, 169 (1997) 240-249.
- [9] Baker R.T.K., Barber M.A., Harris P.S., Feates F.S., Waite R.J. Nucleation and growth of carbon deposits from the nickel catalyzed decomposition of acetylene. *Journal of Catalysis*, 26 (1972) 51-62.
- [10] Kim M.S., Rodríguez N.M., Baker R.T.K. The role of interfacial phenomena in the structure of carbon deposits. *Journal of Catalysis*, 134 (1992) 253-268.
- [11] Ismagilov Z.R., Shalagina A.E., Podyacheva O.Y., Ischenko A.V., Kibis L.S., Boronin A.I., Chesalov Y.A., Kochubey D.I., Romanenko A.I., Anikeeva O.B., Buryakov T.I., Tkachev E.N. Structure and electrical conductivity of nitrogen-doped carbon nanofibers. *Carbon*, 47 (2009) 1922-1929.
- [12] Celzard A., Marêché J.F., Payot F., Furdin G. Electrical conductivity of carbonaceous powders. *Carbon*, 40 (2002) 2801-2815.

- [13] Carrette L., Friedrich K.A., Stimming U. Fuel cells - Fundamentals and applications. *Fuel Cells*, 1 (2001) 5-39.
- [14] Supramaniam Srinivasan. *Fuel Cells From fundamentals to applications*. Chapter 4.5., 206-208. Ed. Springer, 2006, ISBN-10: 0387251162.
- [15] Sebastián D. Estudio de la obtención de nanofibras de carbono y sus propiedades para electrocatalizadores de pilas de combustible PEM. Instituto de Carboquímica, Centro Superior de Investigaciones Científicas. Universidad de Zaragoza.
- [16] Rodríguez N.M., Kim M.S., Baker R.T.K. Carbon nanofibers: a unique catalyst support medium. *Journal of Physical Chemistry*, 98 (1994) 13108-13111.
- [17] Serp P., Corrias M., Kalck P. Carbon nanotubes and nanofibers in catalysis. *Applied Catalysis A: General*, 253 (2003) 337-358.
- [18] Li W., Waje M., Chen Z., Larsen P., Yan Y. Platinum nanoparticles supported on stacked-cup carbon nanofibers as electrocatalysts for proton exchange membrane fuel cell. *Carbon*, 48 (2010) 995-1003.
- [19] Pozio A., De Francesco M., Cemmi A., Cardellini F., Giorgi L. Comparison of high surface Pt/C catalysts by cyclic voltammetry. *Journal of Power Sources*, 105 (2002) 13-19.
- [20] Lee H., Park J., Kim D., Lee T. A study on the characteristics of the diffusion layer thickness and porosity of the PEMFC. *Journal of Power Sources*, 131 (2004) 200-206.
- [21] Stassi A., Modica E., Antonucci V., Aricò A.S. A half cell study of performance and degradation of oxygen reduction catalysts for application in low temperature fuel cells. *Fuel Cells*, 09 (2009) No. 3, 201-208.
- [22] Suelves I., Pinilla J.L., Lázaro M.J., Moliner R., Palacios J.M. Effects of reaction conditions on hydrogen production and carbon nanofiber properties generated by methane decomposition in a fixed bed reactor using a NiCuAl catalyst. *Journal of Power Sources*, 192 (2009) 35-42.
- [23] Sebastián D., Calderón J.C., González-Expósito J.A., Pastor E., Martínez-Huerta M.V., Suelves I., Moliner R., Lázaro M.J. Influence of carbon nanofiber properties as electrocatalyst support on the electrochemical performance for PEM fuel cells. *Internacional Journal of Hydrogen Energy*, 35 (2010) 9934-9942.
- [24] Marina A. Ermakova, Dmitry Yu. Emakov, Andrey L. Chuvilin y Gennady G. Kuvshinov. Decomposition of methane over iron catalysts at the range of moderate temperatures: the influence of structure of the catalytic systems and the reaction conditions on the yield of carbon and morphology of carbon filaments. *Journal of Catalysis*, 201 (2001) 183-197.



- [25] Vogel W., Hosemann R. The paracrystalline nature of pyrolytic carbons. *Carbon*, 17 (1979) 41-48.
- [26] Pantea D., Darmstadt H., Kaliaguine S., Sümchen L., Roy C.. Electrical conductivity of thermal carbon blacks. Influence of surface chemistry. *Carbon*, 39 (2001) 1147-1158.
- [27] Lehman J. H., Terrones M., Mansfield E., Hurst K. E., Meunier V. Evaluating the characteristics of multiwall carbon nanotubes. *Carbon*, 49 (2011) 2581-2602.
- [28] Aricò A.S., Baglio V., Antonucci V. Nanomaterials for fuel cell technologies. Capítulo 4 de "Nanotechnology for the energy challenge". Wiley, ISBN: 978--3-527-32401-9 (2009) Weinheim.
- [29] Watanabe M., Sei H., Stonehart P. The influence of platinum crystallite size on the electroreduction of oxygen. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 261 (1989) 375-387.
- [30] Paulus U.A., Wokaun A., Scherer G.G., Schmidt T.J., Stamenkovic V., Radmilovic V., Markovic N.M., Ross P.N. Oxygen reduction on carbon-supported Pt-Ni and Pt-Co alloy catalysts. *Journal of Physical Chemistry B*, 106 (2002) 4181-4191.
- [31] Damjanovic A., Brusic V. Electrode kinetics of oxygen reduction on oxide-free platinum electrodes. *Electrochimica Acta*, 12 (1967) 615-628.
- [32] Nagahara Y., Sugawara S., Shinohara K. The impact of air contaminants on PEMFC performance and durability. *Journal of Power Sources*, 182 (2008) 422-428.
- [33] Gasteiger H.A., Gu W., Litterer B., Makharia R., Brady B., Budinski M., Thompson E., Wagner F.T., Yan S.G., Yu P.T. Catalyst degradation mechanisms in PEM and direct methanol fuel cells. *Mini-Micro Fuel Cells*, (2008) 225-223. Ed. Springer, ISBN: 1402082940.
- [34] Yu X., Ye S. Recent advances in activity and durability enhancement of Pt/C catalytic cathode in PEMFC. Part II: Degradation mechanism and durability enhancement of carbon supported platinum catalyst. *Journal of Power Sources*, 172 (2007) 145-154.
- [35] González Moral J. L. Grupo Antolin Ingeniería. Nanofibras de carbono para su aplicación en el automóvil. Nanotecnología. III Plan Riojano I+D+i 2008-2011. (<http://t3innovacion.larioja.org/uploads/media/Antolin.pdf>)
- [36] Eriksson S., Nylén U., Rojas S., Boutonnet M. Preparation of catalysts from microemulsion and their applications in heterogeneous catalysis. *Applied Catalysis A: General*, 265 (2004) 207-219.

- [37] Ralph T.R., Hards G.A., Keating J.E., Campbell S.A., Wilkinson D.P., Davis M., St-Pierre J., Johnson M.C. Low cost electrodes for proton exchange membrane fuel cells. *Journal of the Electrochemical Society*, 144 (1997) 3845-3857.
- [38] Li W., Waje M., Chen Z., Larsen P., Yan Y. Platinum nanoparticles supported on stacked-cup carbon nanofibers as electrocatalysts for proton exchange membrane fuel cell. *Carbon*, 48 (2010) 995-1003.
- [39] Brunauer S., Emmett P. H., Teller E., Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of the American Chemical Society*, 60 (1938) 309-319.
- [40] Gregg S. J., Sing K. S. W. Adsorption, surface area, and porosity. Academic Press (1982) ISBN-10: 0123009561.
- [41] Pérez Pueyo R. Procesado y optimización de espectros Raman mediante técnicas de lógica difusa: aplicación a la identificación de materiales pictóricos. Tesis realizada en la Universidad Politécnica de Cataluña (2005).
- [42] Wang Y., Alsmeyer D.C., McCreery R. L. Raman spectroscopy of carbon materials: structural basis of observed spectra. *Chemistry of Materials*, 2 (1990) 557-563.
- [43] Tuinstra F., Koenig J. L. Raman spectrum of graphite. *Journal of Chemical Physics*, 53 (1970) 1126-1130.
- [44] Zickler G. A., Smarsly B., Gierlinger N., Peterlik H., Paris O. A reconsideration of the relationship between the crystallite size  $L_c$  of carbons determined by X-ray diffraction and Raman Spectroscopy. *Carbon*, 44 (2006) 3239-3246.
- [45] Zhang Y., Tang Y., Lin L., Zhang E. Microstructure transformation of carbon nanofibers during graphitization. *The Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 18 (2008) 1094-1099.
- [46] Cooper K. R., Smith M. Electrical test methods for on-line cell ohmic resistance measurement. *Journal of Power Sources*, 160 (2006) 1088-1095.
- [47] Cruz Manzo S. Análisis y modelado de celdas de combustible tipo PEM Tesis realizada en el Centro Nacional de Investigación y Desarrollo Tecnológico, México (2007).