

Trabajo Fin de Grado

Síntesis y caracterización de materiales híbridos carbonosos dopados con nitrógeno para la aplicación en pilas de combustible

Synthesis and characterization of carbonaceous hybrid materials doped with nitrogen for their application in fuel cells

Autor

Alberto Eizaguerri Serrano

Director/es

Cinthia Alegre Gresa

David Sebastián del Río

Ponente/es

Joaquín Barberá Gracia

Facultad de Química

2020

Índice

1. Introducción y antecedentes.....	5
1.1. Materiales carbonosos.....	5
1.1.1 Geles de carbono.....	5
1.1.2 Nanofibras de carbono.....	7
1.1.3 Composites.....	8
1.2 Pilas de combustible.....	8
2. Objetivos	9
3. Mecanismos de síntesis.....	10
3.1 Mecanismo de síntesis de los xerogeles de carbono	10
3.1.1 Reacción de adición.....	10
3.1.2 Reacción de condensación	11
3.1.3 Secado	12
3.1.4 Pirólisis	12
3.1.5 Dopado	13
3.2 Síntesis nanofibras de carbono	14
3.2.1 Mecanismo catalítico	14
3.2.3 Dopado de nanofibras de carbono.....	15
3.3 Síntesis de composites	15
4. Trabajo experimental y discusión de resultados.....	15
4.1 Xerogeles de carbono.....	15
4.2.1 Xerogeles de carbono dopados con nitrógeno	18
4.3 Nanofibras de carbono.....	22
4.3.1 Nanofibras de carbono dopadas con nitrógeno.....	23
4.4 Composites.....	24
5. Conclusiones.....	26
6. Bibliografía	27
Anexo I: Técnicas de caracterización	31
I.1 Fisisorción.....	31
I.2. Análisis elemental	31
I.3 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X.....	32
I.4 Espectroscopía de plasma ICP-OES	32
I.5 Termogravimetría en aire	33

I.6 Difracción de rayos X.....	33
I.7 Microscopía electrónica de barrido	33
I.8 Microscopía electrónica de transmisión	33
Anexo II: Isotermas de adsorción	35
Anexo III: Deconvoluciones XPS	39
Anexo IV: Deconvolución TGA.....	53

Índice de abreviaturas

0-D	Cero dimensiones
1-D	Una dimensión / Unidimensional
2-D	Dos dimensiones / Bidimensional
3-D	Tres dimensiones / Tridimensional
% p/p	Tanto por ciento en peso (composición)
°C	Grados centígrados (temperatura)
°C /min	Grados centígrados por minuto (Variación de temperatura)
γ	Tensión superficial
μ poros	Microporos
Å	Ángstrom (longitud)
AE	Análisis elemental
CAG	Aerogel de carbono
CCG	Criogel de carbono
cm ³ /g	Centímetros cúbicos por gramo (volumen específico)
CNF	Nanofibras de carbono
CXG	Xerogel de carbono
Dil.	Dilución
eV	Electronvoltios (energía)
g	Gramos (masa)
g/cm ³	Gramos por centímetro cúbico (densidad)
h	Hora (tiempo)
ICP	<i>Inductively Coupled Plasma</i> / Plasma de acoplamiento inductivo
M	Molaridad / moles por litro (concentración)
m ² /g	metros cuadrados por gramo (superficie específica)
min	minutos (tiempo)
mL	mililitros (volumen)
mL/min	mililitros por minuto (flujo)
mN/m	miliNewtons por metro (tensión superficial)

nm	nanómetros (longitud)
ϕ	Diámetro
R/F	Proporción resorcinol formaldehído (molar)
R/U	Proporción resorcinol urea (molar)
S	Superficie
S/cm	Siemens por centímetro (conductividad)
SEM	<i>Scanning Electron Microscope</i> / Microscopio electrónico de barrido
TGA	<i>Thermogravimetric Analysis</i> / Análisis Termogravimétrico
Vol.	Volumen
XPS	<i>X-Ray Photoelectron Spectroscopy</i> / Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X

Resumen

Este Trabajo de Final de Grado se centra en el estudio de las condiciones de síntesis y caracterización de las propiedades fisicoquímicas de materiales carbonosos con potenciales aplicaciones en pilas de combustible. A lo largo del trabajo se han sintetizado tres tipos de materiales: xerogeles de carbono, nanofibras de carbono y materiales híbridos de xerogeles y nanofibras de carbono. También se han estudiado las posibilidades de dopado con nitrógeno de esos materiales mediante dos métodos distintos.

Los xerogeles de carbono son materiales porosos, principalmente compuestos de carbono con una estructura reticular interconectada. Poseen una gran área superficial que los hace ideales para ser usados como soporte de catalizadores. Las nanofibras, por su parte, presentan una estructura menos porosa que los xerogeles, pero poseen una mayor resistencia mecánica y química que estos. Finalmente, los materiales híbridos o *composites* buscan combinar la elevada área superficial de los xerogeles con la resistencia mecánica de las nanofibras, dando lugar a un material con propiedades mixtas que pueda ser utilizado como soporte de electrocatalizadores.

Por otro lado, el dopado con nitrógeno de los materiales carbonosos es interesante ya que modifica química superficial del material, mejorando su rendimiento como catalizadores y como soporte para catalizadores en las pilas de combustible.

Las pilas de combustible son una alternativa viable a los motores de combustión como manera de producir energía sin emitir gases de efecto invernadero, contribuyendo así a disminuir el calentamiento global, un problema muy presente en la sociedad actual. En este contexto, la utilización de electrocatalizadores soportados sobre materiales carbonosos dopados como electrodos en las pilas de combustible y de metales más económicos, puede suponer un aumento en la eficiencia y disminución del coste de estos dispositivos electroquímicos, acercándolos un paso más a poder sustituir a los motores convencionales.

Abstract

This dissertation comprises the study of the synthesis conditions and the physicochemical properties of carbonaceous materials with potential applications in fuel cells. Three kinds of materials were investigated in this study: carbon xerogels, carbon nanofibers and composites made of carbon xerogels and carbon nanofibers.

Carbon xerogels are porous materials made of carbon with a reticular interconnected structure. They show a large specific area, thus, they are the perfect material to be used as catalyst support. Carbon nanofibers present less porosity than carbon xerogels, but their structure gives them better mechanical and chemical resistant properties. Finally, composites aim to combine the large specific area derived from xerogels with the mechanical properties of the nanofibers in order to create a mixed material, which can be used as electrocatalyst support.

Nitrogen doping of carbonaceous materials is interesting because it changes the surface chemistry of the materials, which results in an improvement of their performance as catalyst and catalyst support.

Fuel cells are a viable alternative to combustion engines to produce energy with zero emissions of greenhouse gases, decreasing the greenhouse effect, a real concern in the actual society. In this regard, the use of electrocatalysts based on metals supported over carbonaceous materials, could lead to more economic and efficient fuel cells, going one step forward to green energy production.

1. Introducción y antecedentes

1.1. Materiales carbonosos

Los materiales carbonosos son materiales cuyo componente principal es el carbono. Existen distintos tipos de materiales carbonosos con estructuras y propiedades muy diferentes que tienen aplicaciones en campos diversos.

Se han diseñado materiales carbonosos con distintas morfologías tales como, 0-D fullerenos, fibras 1-D como nanotubos y nanofibras, laminares 2-D como el grafeno y redes 3-D como los geles de carbono¹. Además, estos materiales admiten su dopaje con distintos heteroátomos, y se han sintetizado materiales dopados con nitrógeno, boro, flúor, fósforo, azufre y dopajes mixtos de varios de estos heteroátomos.²

En este trabajo se van a estudiar dos tipos de materiales; xerogeles de carbono y nanofibras de carbono, así como materiales compuestos formados por estos dos materiales y su dopaje con nitrógeno.

1.1.1 Geles de carbono

Los geles de carbono son materiales porosos con estructura reticular formada por partículas de carbono de forma esferoidal y de tamaño nanométrico interconectadas entre ellas.³ Estos geles se obtienen mediante policondensación de bencenos polihidroxilados (fenol, catecol, resorcinol...) y aldehídos (formaldehído, furfural...) en un disolvente, seguido de etapas secado y pirólisis⁴.

Pese a que un gel está compuesto de un sólido y una fase líquida independientes, el término gel se ha mantenido históricamente ya que, si se eliminase la parte líquida de una manera no destructiva, se obtendría un material sólido poroso con un volumen similar al del gel inicial.⁵

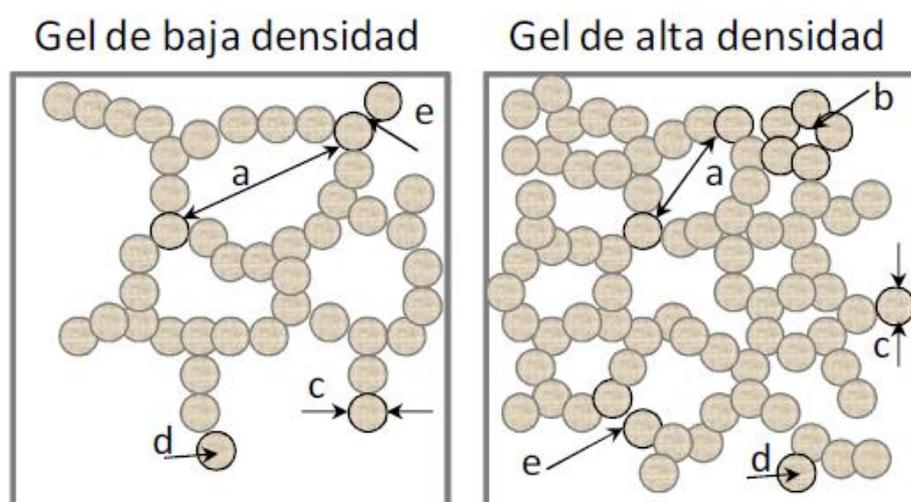


Figura 1. Esquema de la microestructura de un gel de carbono en función de su densidad: (a) mesoporos entre cadenas de partículas, (b) microporo entre varias partículas, (c) partícula individual, (d) microporos dentro de las partículas, (e) cuello entre partículas contiguas. Imagen tomada de la tesis doctoral de Cinthia Alegre³ y adaptada de⁴⁰.

La nanoestructura de estos materiales da lugar a una gran porosidad. Tal y como se muestra en la *Figura 1*, los microporos derivan principalmente de la estructura intraparticular, mientras que mesoporos y macroporos se deben a la estructura interparticular. De hecho, una de las grandes ventajas de estos materiales es que es posible regular la concentración de microporos y mesoporos independientemente ⁶ variando las condiciones de la síntesis.

Como se ha comentado anteriormente, es necesario someter a los geles a una etapa de secado. Si el secado se realiza por evaporación simple, las fuerzas capilares provocan que el material colapse, obteniéndose materiales no porosos. Para evitar esto, es necesario el uso de técnicas de secado complejas que eliminen la interfase líquido-vapor o reduzcan las fuerzas capilares ⁴.

Dependiendo del proceso de secado se diferencian tres tipos de geles de carbono:

- **Aerogeles de carbono (CAG).** Se obtienen mediante secado supercrítico y conservan la estructura del gel orgánico de partida. El secado supercrítico permite eliminar la interfase líquido-vapor, lo que reduce la tensión superficial y permite mantener la estructura de gel. El disolvente más utilizado para el secado supercrítico es el dióxido de carbono debido a su bajo punto supercrítico (31°C).

Los CAGs presentan porosidades superiores al 80% y áreas superficiales de entre 400 y 1200 m²/g.⁷ Esta baja porosidad les confiere propiedades tales como densidades tan bajas como 0,003 g/cm³, baja conductividad térmica y gran capacidad como aislante acústico.⁸

Cabe destacar que, en gran parte de la bibliografía, se habla de CAGs obtenidos mediante secado subcrítico a presión ambiental, pero se trata de una utilización incorrecta del término, ya que si el proceso de secado es subcrítico se obtienen xerogeles.

- **Criogeles de carbono (CCG).** Se obtienen mediante secado criogénico del disolvente. El secado criogénico consiste en reducir la temperatura de las muestras de manera que se produzca la sublimación del disolvente, evitando la formación de una interfase líquido-vapor. Para realizar este tipo de secado es importante utilizar un disolvente que no tenga variaciones importantes en su densidad, como ocurre en el caso del agua.³ Los CCGs, igual que los CAGs, conservan la estructura inicial del gel y tienen la ventaja frente a estos de que al eliminar las tensiones capilares no se puede producir colapso de las muestras, cosa que si puede ocurrir durante el secado supercrítico.⁹

Los CCGs presentan superficies entre 900 – 1200 m²/g y porosidades ligeramente inferiores a la de los CAGs.¹⁰

- **Xerogeles de carbono (CXG).** Se obtienen mediante secado subcrítico a vacío. Se trata de geles densos y más colapsados que el gel original.³ Pese a esto, se ha encontrado que con un correcto control de la síntesis se puede minimizar el colapso de la estructura ⁴, obteniendo materiales con superficies específicas de hasta 800 m²/g.¹⁰ También poseen una buena resistividad eléctrica con valores entre 2,6 y 50 S/cm.⁹

Los CXG resultan materiales de interés ya que, si bien poseen unas propiedades inferiores a las de los CAG, su coste de producción es mucho menor, por lo que, con una técnica de producción adecuada, podrían obtenerse CXG con muy buenas propiedades y costes mucho menores.

1.1.2 Nanofibras de carbono

Las nanofibras de carbono (CNF) son un material fibroso compuesto principalmente de carbono de naturaleza gráfitica cuyas laminas forman fibras de diámetro entre 3 y 100 nm y longitudes muy variables. Dependiendo de la orientación de las láminas gráficas con respecto al eje central se diferencian principalmente tres tipos de nanofibras: *herringbone* o *fishbone*, en las que las láminas crecen diagonalmente al eje central; *platelet*, en las que las láminas crecen perpendicularmente al eje central; y *ribbon*, en las que las láminas crecen de manera paralela al eje central.¹¹ Las nanofibras tipo *fishbone* y *ribbon* pueden crecer de manera que presenten un hueco en el centro de la estructura, dando lugar a una estructura de tipo tubular. También se han reportado métodos de síntesis de CNFs que dan lugar a otras estructuras como, por ejemplo, helicoidal.¹²

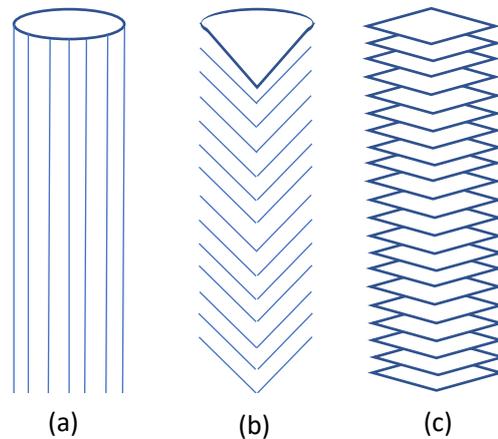


Figura 2. Nanofibras de carbono tipo (a) *Ribbon*, (b) *Fishbone* y (c) *Platelet*.

Debido a estas estructuras, las nanofibras de carbono poseen unas propiedades únicas. Entre estas propiedades destacan su porosidad, especialmente su meso y macroporosidad, y su estructura cristalina, que les confiere una elevada conductividad térmica y eléctrica, así como una alta resistencia química.¹³

Las propiedades de las nanofibras se pueden clasificar en tres categorías según el tamaño en el cual aparecen.

- Estructura primaria: hace referencia a las nanofibras individuales, y de ella se derivan propiedades como la estructura cristalina, la estructura superficial, la ordenación del carbono y la morfología.
- Estructura secundaria: se refiere a los granos formados por la aglomeración de nanofibras individuales. De esta estructura aparecen las propiedades de textura como el área superficial y volumen, tamaño y distribución de poros.
- Estructura terciaria: se debe a la agrupación de los granos. Relacionada con esta estructura aparecen propiedades eléctricas, térmicas, mecánicas, etc.

1.1.3 Composites

Los composites son materiales compuestos formados por una mezcla o combinación de dos o más micro, macro o nano constituyentes que difieren en forma o composición química y son esencialmente insolubles entre sí.¹⁴ Los nanocomposites de carbono presentan propiedades mixtas de los diferentes componentes que lo forman y, debido a ello, recientemente se han diseñado composites basados en matrices de nanofibras y de nanotubos^{15,16} entre otros.

Los composites que se han estudiado en este trabajo para ser utilizados en pilas de combustible están formados de los dos materiales presentados anteriormente, xerogeles y nanofibras de carbono. Los xerogeles aportan una gran área superficial con estructura amorfa sobre la que se pueden dispersar partículas de metales que actúan como electrocatalizadores, sin embargo, presentan una degradación debida a la corrosión muy elevada. En este aspecto, las nanofibras de carbono presentan áreas superficiales bajas con una elevada proporción grafitica, lo que confiere al composite una mayor resistencia a la corrosión, sin perder la capacidad para dispersar metales en él.¹⁷

1.2 Pilas de combustible

Las pilas de combustible son dispositivos electroquímicos capaces de transformar la energía química en energía eléctrica. Se trata de un sistema electroquímico multifase en el cual las diferencias del potencial entre las interfases resultan en una diferencia de potencial neta entre los terminales. Esta diferencia de potencial resulta de las transferencias de especies químicas entre las fases.¹⁸

En las pilas de combustible la oxidación del combustible y la reducción del oxidante ocurren en lugares diferentes (electrodos), con lo que se recupera gran parte de la energía en forma de electricidad y la eficiencia es mucho mayor que los sistemas de combustión convencionales. Si además se utiliza hidrógeno como combustible, no se producen emisiones de gases de efecto invernadero como con los combustibles fósiles. En los últimos años se han desarrollado pilas de combustible que utilizan hidrógeno, metanol o etanol, entre otros, como combustibles. Para que se pueda producir una transferencia de especies químicas entre los dos electrodos, la membrana que los separa debe ser permeable a algunos iones. Por otra parte, deben utilizarse electrocatalizadores para que se produzcan estas reacciones. Por tanto, la reacción electroquímica se producirá en los sitios activos del catalizador que están en contacto con la membrana permeable a los iones (conductor iónico) y con el transportador electrónico.

Se han utilizado materiales carbonosos como soporte de la fase activa de los electrocatalizadores, ya que presentan, como se ha comentado, una buena conductividad eléctrica, buenas propiedades mecánicas y estructura porosa que permite el paso de gases y líquidos, así como la dispersión del catalizador y del conductor iónico. Algunos de los materiales que han sido utilizados son las nanofibras de carbono (CNFs)¹⁹ y los geles de carbono.²⁰ También se han utilizado composites de estos dos materiales, combinando así la elevada porosidad de los xerogeles con la mayor resistencia mecánica de las nanofibras.¹⁷ También se han estudiado materiales carbonosos dopados con distintos heteroátomos (N, O, B, P, etc). Los heteroátomos rompen la electroneutralidad de los materiales carbonosos, creando sitios cargados donde se

favorece la adsorción del oxígeno y su reducción mediante la utilización de los electrones π del carbono.²¹ El reto en la actualidad consiste en reducir el coste y mejorar la estabilidad de los catalizadores, que ahora consisten en aleaciones de platino soportado en carbono, con nuevas formulaciones libres de metales nobles capaces de catalizar las reacciones de la pila.

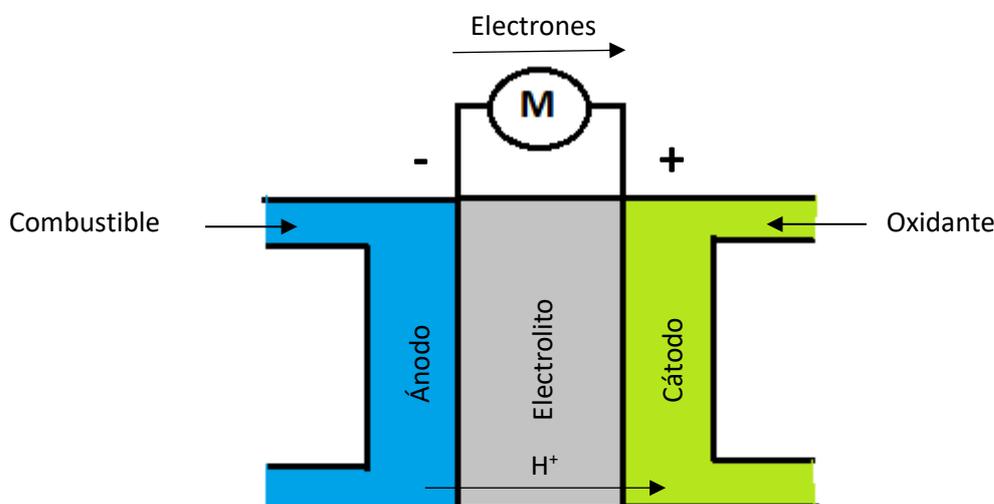


Figura 3. Representación de una pila de combustible.

2. Objetivos

Con lo visto en el epígrafe de *Introducción y antecedentes* queda claro que los materiales carbonosos son materiales prometedores para su utilización en pilas de combustible. Por ello, el trabajo experimental se basa en la síntesis y caracterización mediante diferentes técnicas de: xerogeles de carbono, nanofibras de carbono y composites de xerogeles y nanofibras. Todos los métodos de caracterización utilizados durante el desarrollo de este TFG se encuentran explicados en el *Anexo I*.

Los objetivos de este trabajo de fin de grado son:

- Síntesis de xerogeles de carbono variando las condiciones experimentales y caracterización de los materiales para determinar cómo varía la estructura porosa con las distintas condiciones.
- Dopado con nitrógeno de los xerogeles de carbono mediante dos métodos diferentes, uno *in situ* y otro *ex situ*, y caracterización de los materiales. Se busca determinar cómo varía la cantidad de nitrógeno introducida y el entorno químico del nitrógeno con cada método. Asimismo, se quiere estudiar si el proceso de dopaje modifica la estructura porosa del material.
- Síntesis de nanofibras de carbono y caracterización de estas.
- Dopado con nitrógeno de las nanofibras de carbono para determinar cuánto y cómo se introduce el dopante.
- Síntesis de composites de xerogeles y nanofibras de carbono utilizando los resultados obtenidos de los materiales previamente preparados para lograr la mejor combinación de porosidad, cantidad de nitrógeno y resistencia mecánica.

3. Mecanismos de síntesis

3.1 Mecanismo de síntesis de los xerogeles de carbono

3.1.1 Reacción de adición

En la primera reacción se produce una sustitución electrofílica con formaldehído sobre el resorcinol, un anillo bencénico disustituido en posición *-meta* con dos grupos hidroxilo (Figura 4).

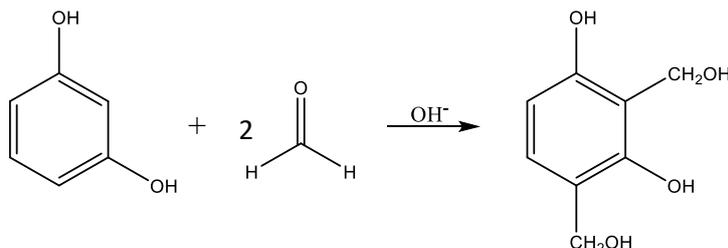


Figura 4. Reacción de sustitución electrofílica.

Debido a que es necesaria la presencia de una base, para que la reacción tenga lugar se tendría que producir la desprotonación de uno de los grupos hidroxilo con una base débil (Figura 5).

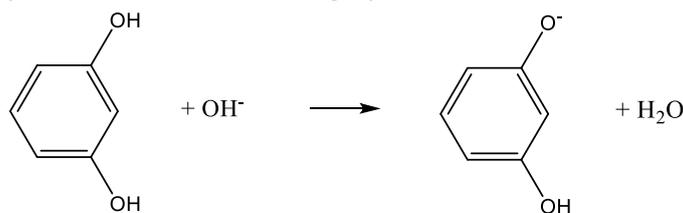


Figura 5. Desprotonación del resorcinol.

Como resultado del carácter electrodonador de los grupos hidróxido, se produciría una activación de las posiciones *-orto* y *-para* en el anillo bencénico por efecto mesómero (Figura 6)

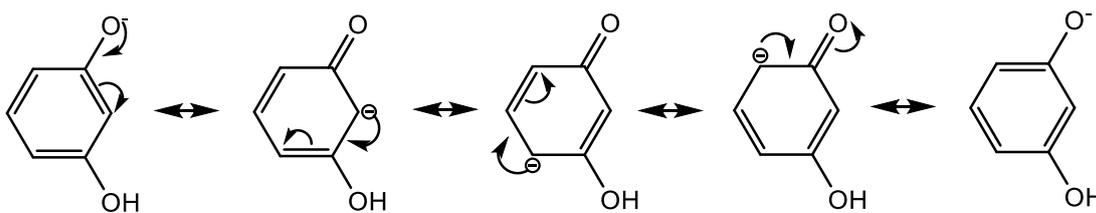


Figura 6. Activación de las posiciones *-orto* y *-para* por efecto mesómero.

Teniendo en cuenta la simetría de la molécula, ambos hidroxilos activan las mismas posiciones: 2, 4 y 6. Siendo las posiciones 4 y 6 equivalentes entre sí, lo que dirigirá las posiciones de sustitución en las etapas posteriores.

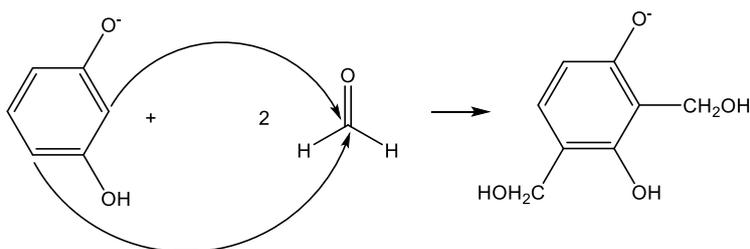


Figura 7. Reacción de sustitución electrofílica aromática entre el resorcinol y el formaldehído.

Al añadir el formaldehído, que posee carácter electrófilo sobre el carbono carbonílico, se produce la adición electrófila de este sobre las posiciones activadas del anillo, obteniéndose un anillo tetrasustituido con dos grupos hidroxilo en posición *-meta* uno respecto al otro, y dos grupos hidroximetil en posición *-meta* entre ellos (*Figura 7*). Este producto intermedio se puede considerar como un monómero resorcinol-formaldehído (monómero RF).⁴

3.1.2 Reacción de condensación

Posteriormente a la adición del formaldehído sobre el resorcinol, se produce una condensación de los monómeros RF. En presencia de protones, se produce la condensación de los grupos hidroximetil, dando lugar a grupos metileno y puentes metilén-éter.

En la *figura 8* se muestra el mecanismo propuesto para la reacción de condensación. En la primera etapa, los grupos hidroxilos se protonan en medio ácido quedando cargados positivamente y posteriormente son sustituidos nucleofílicamente por otra molécula de monómero, liberando una molécula de agua. La molécula de monómero tiene dos posibles posiciones de ataque sobre el anillo:

- Por el $-OH$ del hidroximetileno generando un puente metilén-éter ($-CH_2-O-CH_2-$), (1) en la figura.
- Por la posición 6 del monómero (doblemente activada por los dos hidroxilos en 1 y 3), generando una unión metileno ($-CH_2-$), (2) en la figura.

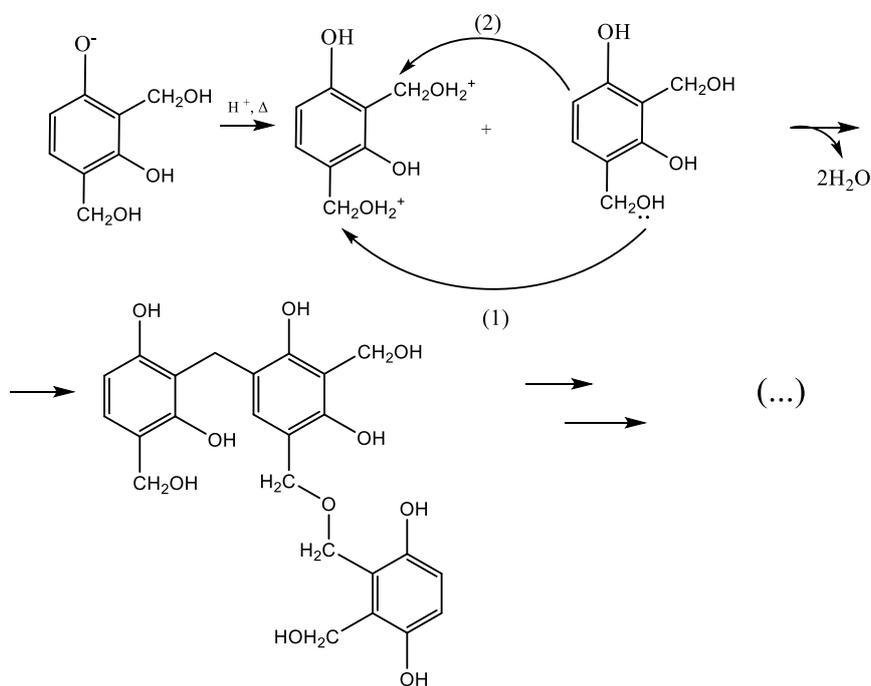


Figura 8. Reacción de condensación de los monómeros RF.

Esta reacción se puede continuar produciendo progresivamente, de manera que, tras reacciones sucesivas, se van formando dímeros, trímeros, tetrámeros, etc. hasta que polimerizan todos los monómeros. A medida que la polimerización avanza, los polímeros se agregan y forman una

estructura interconectada que ocupa el volumen total de la disolución (gelificación), el producto de esta reacción es un gel orgánico.

Como se puede observar en la figura, la reacción de polimerización está catalizada por la presencia de iones H^+ . Debido a esto, se ha demostrado que la relación entre el resorcinol y los iones H^+/OH^- , que puede ser controlada por medio del pH, influye en las propiedades fisicoquímicas finales del xerogel.⁴

Otro factor a tener en cuenta en la síntesis de estos materiales es la dilución, ya que esta influye en la facilidad con la que las moléculas de monómero se encontrarán lo suficientemente cerca en la disolución para dar lugar a la condensación. A diluciones elevadas, se aumenta el número de *clústers* iniciales de polímero que se forman, dando así lugar a materiales con poros más grandes, por el contrario, una dilución demasiado elevada puede provocar que no se produzca la gelificación.²²

La relación de las propiedades finales del xerogel con el pH es uno de los puntos que se estudiará en el epígrafe *Trabajo experimental y discusión de resultados*.

3.1.3 Secado

Tras la formación de los geles es necesaria una etapa de secado para eliminar el disolvente del interior del gel. Este paso es clave en la síntesis de los xerogeles, ya que, debido a la tensión superficial del disolvente, se pueden producir colapsos en la estructura porosa del gel durante el secado, perdiendo así la porosidad del material.

En los xerogeles (y también en los otros tipos de geles), este colapso se evita introduciendo un paso previo de intercambio de disolvente antes de la etapa de secado. El objetivo es cambiar el disolvente utilizado en la síntesis del gel, habitualmente agua ($\gamma_{\text{agua}, 20^\circ\text{C}} = 71,97 \text{ mN/m}$)²³, por un disolvente con menor tensión superficial, por ejemplo, acetona ($\gamma_{\text{acetona}, 20^\circ\text{C}} = 23,70 \text{ mN/m}$)²⁴ o etanol ($\gamma_{\text{etanol}, 20^\circ\text{C}} = 21,97 \text{ mN/m}$)²⁵, de manera que cuando se produzca la evaporación del disolvente, se disminuyan las tensiones en la interfase líquido-gas y favoreciendo así que se mantenga la estructura porosa original del gel orgánico.

Después del intercambio del líquido, se lleva a cabo el secado de gel que, como ya se ha comentado en el epígrafe de *Introducción y antecedentes*, depende del tipo de gel de carbono que se desee obtener. En el caso de los xerogeles, el secado es subcrítico, es decir, por debajo de la temperatura crítica del disolvente (241 °C para el etanol)²⁶ y se lleva a cabo en una estufa.

3.1.4 Pirólisis

El último paso en la síntesis de los xerogeles es la etapa de pirólisis. Esta etapa consiste en un tratamiento térmico en atmósfera inerte a alta temperatura (entre 700 – 1050 °C) en el que se eliminan los átomos de hidrógeno y oxígeno del gel por rotura térmica de los enlaces C-O y C-H, lo que resulta en una pérdida de masa durante el proceso de alrededor del 50% y un aumento de la microporosidad del gel.²⁷ El calentamiento durante el proceso de pirólisis debe ser lento

para evitar que se produzcan colapsos en la estructura del gel debido a la salida de los gases. El producto obtenido de esta etapa es el xerogel de carbono.

3.1.5 Dopado

Los geles de carbono pueden ser dopados con distintos heteroátomos como, por ejemplo, nitrógeno, oxígeno o azufre. El dopado con nitrógeno ha sido muy estudiado en la bibliografía ya que, debido a su tamaño similar al carbono, forma enlaces fuertes con este, y su estructura electrónica, con un par de electrones libres, permite que interactúe con la estructura sp^2 de la red de carbono formando sistemas híbridos conjugados.²⁸ Esto se traduce en un aumento del rendimiento del xerogel como catalizador y soporte de catalizadores²⁹ y en pilas y baterías.³⁰

Existen muchos métodos para realizar el dopaje. Dos métodos generales se realizan incluyendo un reactivo con nitrógeno en el proceso de síntesis (*in situ*) o introduciendo el nitrógeno en los materiales ya sintetizados sin nitrógeno (*ex situ*).

- **Dopado *in situ*:** se introduce el nitrógeno durante el proceso de síntesis mediante un compuesto precursor que contenga nitrógeno. Esto es posible ya que la polimerización ocurre mediante una reacción de sustitución electrófila aromática, por lo que se pueden utilizar nucleófilos de tipo aromático que contengan nitrógeno (bien en el anillo o bien en los sustituyentes de este) en la reacción con el formaldehído. Algunos de los compuestos utilizados en la literatura son melamina, 3-hidroxi anilina y 3-hidroxi piridina^{31,32} (Figura 9).

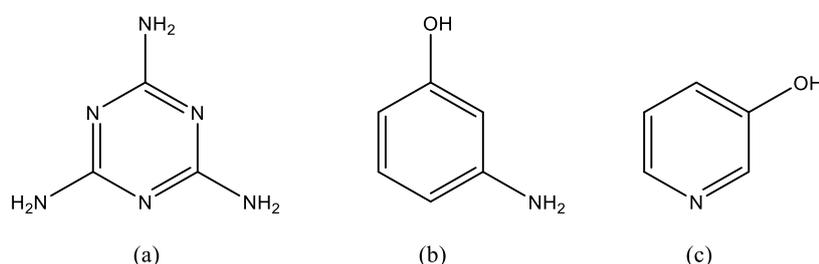


Figura 9. (a) melamina, (b) 3- hidroxianilina, (c) 3-hidroxipiridina.

Otra opción es la utilización de urea. La urea puede reaccionar con el formaldehído, produciéndose la adición de este al grupo amino de la urea, y dando lugar a mono- y di-tri(hidroximetil)ureas³³ (Figura 10). Estos compuestos, al igual que el resorcinol hidroximetilado, poseen grupos funcionales capaces de dar lugar a puentes metileno y éter en la reacción de condensación, con lo que se obtiene una estructura entrecruzada.³⁴

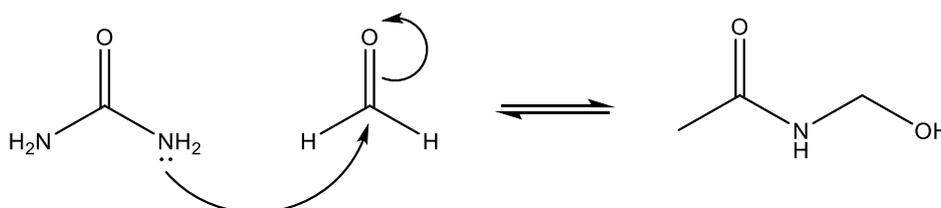


Figura 10. Reacción de formación de monohidroximetilurea.

- **Dopado *ex situ*:** el nitrógeno se introduce después de que los materiales carbonosos han sido sintetizados. Para ello, se lleva a cabo un tratamiento a altas temperaturas con precursores de nitrógeno. Los primeros métodos de dopaje utilizaban amoníaco.³⁵ Un

método similar consiste en utilizar un precursor de nitrógeno. Uno de los precursores de nitrógeno utilizados es la urea.³⁶ La urea, actúa como un agente reductor y expansor, reduciendo los grupos orgánicos y expandiendo mecánicamente el xerogel durante el proceso de pirólisis.²⁸ Durante el calentamiento, la urea produce distintos compuestos nitrogenados que acaban dando lugar a nitruro de carbono. El uso de urea presenta otras ventajas frente a la utilización de amoníaco como su facilidad y menor peligrosidad de manejo.

3.2 Síntesis nanofibras de carbono

La síntesis de nanofibras de carbono se lleva a cabo mediante descomposición de hidrocarburos. Existen dos variantes de este proceso, el proceso a altas temperaturas (1800 °C) y el proceso catalítico, que se lleva a cabo a temperaturas menores (700 °C). Los catalizadores utilizados son catalizadores metálicos, especialmente de metales como Fe, Ni, Co y sus aleaciones, ya que estos son capaces de formar carburos metálicos metaestables.

3.2.1 Mecanismo catalítico

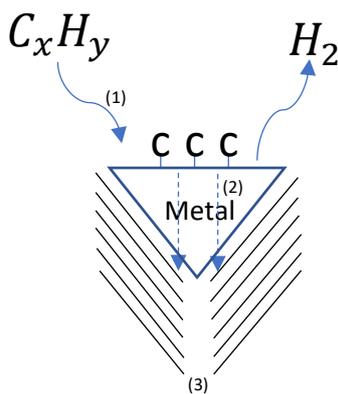


Figura 11. Esquema del proceso catalítico de crecimiento de nanofibras.

En el proceso catalítico de crecimiento de las nanofibras existen tres etapas diferenciadas.

En la primera etapa, (1) en la *Figura 11*: se produce la adsorción del hidrocarburo sobre la superficie del metal, quedando los átomos de carbono adsorbidos sobre el catalizador y liberándose hidrógeno por recombinación de los átomos de hidrógeno.

En la segunda etapa, (2) en la *Figura 11*: tiene lugar la difusión de los átomos de carbono a través del metal, desde la cara de paso del gas, hasta la cara contraria.

En la tercera y última etapa, (3) en la *Figura 11*: se produce la precipitación del carbono en forma de láminas gráficas. El eje de crecimiento de las fibras depende de la cara del metal

donde se esté produciendo la precipitación de las fibras.

Los catalizadores utilizados pueden desactivarse durante el proceso de crecimiento de las nanofibras, perdiendo así su actividad catalítica. La desactivación ocurre cuando las partículas de catalizador son encapsuladas por partículas de carbono, limitando así el contacto entre el catalizador y el hidrocarburo; cuando se produce la sinterización de las partículas metálicas, es decir, cuando, debido a las altas temperaturas, se produce la unión de los granos del catalizador, perdiendo superficie de contacto en la interfase catalizador-hidrocarburo; o cuando el gas alimentado contiene algún compuesto o elemento capaz de envenenar el catalizador (por ejemplo, azufre), lo que implica que este elemento se adsorbe de manera irreversible sobre el catalizador, ocupando así sitios activos del mismo y disminuyendo la eficiencia catalítica.

El problema de la desactivación de los catalizadores se puede disminuir con el uso de dopantes en el catalizador. Estos dopantes modifican la estructura cristalina del metal, permitiendo el crecimiento estable de las nanofibras durante más tiempo, aumentando así la eficiencia del catalizador. Por otra parte, la sinterización en catalizadores no soportados puede disminuirse con la utilización de promotores texturales. Estos promotores son óxidos de metales muy estables (difíciles de reducir) como óxido de aluminio (Al_2O_3), óxido de magnesio (MgO) o óxido de silicio (SiO_2). Su función es aumentar la dispersión del catalizador introduciéndose entre los cristales del catalizador, impidiendo su agregación cuando se produce el aumento de temperatura durante el proceso de crecimiento de las nanofibras.

3.2.3 Dopado de nanofibras de carbono

En este trabajo las nanofibras de carbono, a diferencia de los xerogeles, son dopadas únicamente de manera *ex situ*, y la cantidad de dopante que admiten es menor que el de estos debido a su mayor resistencia química y a su menor área superficial. El método de dopaje de las nanofibras es similar al del dopaje *ex situ* de los xerogeles.

3.3 Síntesis de composites

La síntesis de los materiales compuestos de xerogel y nanofibras de carbono se lleva a cabo haciendo crecer las nanofibras sobre el xerogel previamente sintetizado.¹⁷ Para ello, se sintetiza el xerogel, dopado o no y, a continuación, este xerogel debe ser impregnado con un catalizador (generalmente metales de transición como Ni, Fe, Co) para permitir el posterior crecimiento de las nanofibras. Una vez impregnado, el proceso de crecimiento de las nanofibras es similar, solo que estas crecen en la estructura del xerogel, entrecruzándose y formando una estructura tridimensional reticular. Los composites de carbono también pueden ser dopados de manera *ex situ* igual que se hace con los xerogeles y las nanofibras.

4. Trabajo experimental y discusión de resultados

4.1 Xerogeles de carbono

Como se ha comentado anteriormente, en las propiedades de los xerogeles influyen tanto la dilución como la relación entre el resorcinol y el agente básico. Por ello, para estudiar el efecto del pH, se planteó la síntesis de xerogeles con una dilución de 5,7 a varios pHs, desde pH ácido (pH = 3) hasta pH neutro (pH = 7). Todos ellos se sintetizaron con una relación resorcinol/formaldehído (R/F) de 0,5, es decir, relación estequiométrica. Los distintos xerogeles preparados se nombrarán a lo largo del TFG como “CXG - pH de síntesis”.

Se siguió el método de síntesis descrito a continuación. En primer lugar, se disolvió el resorcinol en agua, ajustando la cantidad para obtener la dilución deseada. A continuación, se ajustó el pH inicial de la etapa de polimerización a pH = 5,5 utilizando disoluciones diluidas de hidróxido de sodio (NaOH) y ácido nítrico (HNO_3). El uso de disoluciones diluidas permite ajustar el pH de

manera precisa, sin ser necesarias grandes adiciones, de manera que la cantidad de disolvente añadido sea despreciable y no afecte a la dilución. Tras esto, se añadió el formaldehído, se dejó en agitación cinco minutos y posteriormente se ajustó al pH deseado según la muestra que se quisiera preparar. A continuación, se introdujeron las muestras en botes de vidrio cerrados para curar el gel durante la etapa de condensación. El curado de los geles se realizó durante 24 h a temperatura ambiente, 24 h a 50 °C y 48 h a 85 °C. Durante el proceso de curado se observa un cambio de color, indicando la formación del gel orgánico.

Una vez concluida la etapa de curado, los geles fueron molidos y trasvasados a botes donde se realizó el proceso de intercambio de disolvente con etanol, para ello, se añadió etanol a los geles orgánicos, dejándolos en agitación durante 24 h, pasado este tiempo, los geles se filtraron y se añadió etanol nuevo, repitiendo este proceso durante 3 días. Finalizado el intercambio de disolvente, se secaron los geles en la estufa y se molieron en un molino de bolas con un vaso de bolas de ágata durante 1 h 30 min a 150 rpm con pausa de 1 min e inversión cada 10 min. Posteriormente se procede a la etapa de pirólisis. Esta última etapa se realizó en un reactor vertical con un flujo constante de nitrógeno de 10 mL/min y con el siguiente programa de temperaturas, obteniéndose el xerogel del carbono.

- Calentamiento a 1.7 °C /min hasta 150 °C y mantenimiento de 30 minutos.
- Calentamiento a 2 °C /min hasta 400 °C y mantenimiento de 60 minutos.
- Calentamiento a 2 °C /min hasta 800 °C y mantenimiento de 120 minutos
- Enfriamiento progresivo hasta temperatura ambiente.

Las muestras preparadas fueron caracterizadas mediante fisisorción de nitrógeno y SEM. En la *Figura 12* se muestran las isotermas de adsorción de los xerogeles. En *Tabla 1* se incluyen algunos de los parámetros más relevantes relativos a la porosidad. En el *Anexo II, Figura II-1 a Figura II-5* se incluyen las isotermas de adsorción/desorción individuales de cada material

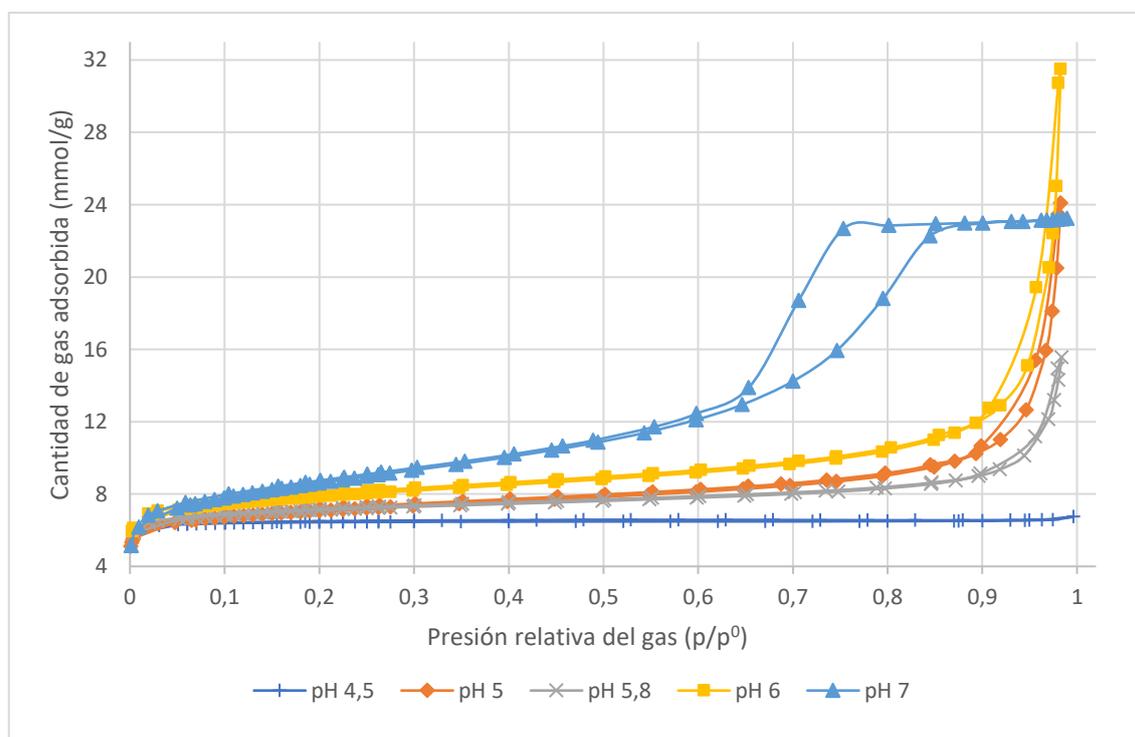


Figura 12. Isotermas de adsorción de los CXG.

Se observa como a medida que el pH aumenta se produce un aumento en el área BET (S_{BET}) y un aumento en la superficie de microporos ($S_{\mu\text{poros}}$). Las isothermas de adsorción muestran una estructura enteramente microporosa a pH 4,5, produciéndose un aumento de la mesoporosidad al aumentar el pH, siendo más mesoporosa a pHs entre 5,8 y 7. Esto es debido a que la etapa de desprotonación del anillo de resorcinol está favorecida a pHs elevados (básicos), mientras que la etapa de condensación de los anillos se encuentra favorecida a pHs bajos (ácidos), por tanto, un pH más básico provocará que se formen una gran cantidad de monómeros RF en la etapa de desprotonación, sin embargo, como el crecimiento de los agregados estará dificultado en la etapa de condensación, se formarán partículas poliméricas de tamaño pequeño que tenderán a aglomerarse dando lugar a geles más compactos y por tanto con un menor tamaño de poro. También se aprecia una disminución del tamaño de poro en la muestra de pH = 7 que podría deberse al colapso de la estructura porosa.

Fisorción

pH	S_{BET} (BET)	S_{ext} (t-plot)	$S_{\mu\text{poros}}$ (Langmuir)	Vol. poros	Vol. μporos (Dubinin)	ϕ mesoporos (BJH)	
						Ads.	Des.
	m^2/g	m^2/g	m^2/g	cm^3/g	cm^3/g	Å	Å
4,5	440	5	619	0,23	0,20	46	- ^a
5,0	499	170	631	0,71	0,23	180	103
5,8	520	196	645	0,53	0,24	130	67
6,0	561	204	702	0,87	0,25	201	124
7,0	644	402	717	0,81	0,27	66	54

Tabla 1. Datos de la caracterización por fisorción de los CXG.

^a No válido.

En la bibliografía se reporta que la porosidad de los xerogeles orgánicos evoluciona desde micro-macroporosidad a pHs bajos hacia materiales únicamente microporos en pHs altos³⁷, por lo que parece que parte de la estructura porosa del gel orgánico se pierde durante el proceso de pirólisis. Por otro lado, Nathalie Job *et al.* encontraron en estudios estadísticos sobre la relación dilución-pH que, a un mismo pH, la estructura porosa se encuentra menos desarrollada a diluciones elevadas.³⁸

En la *figura 13* se muestran las fotografías obtenidas mediante el SEM para los xerogeles de dilución 5,7 a pH = 5,8 y pH = 7. Se puede apreciar que el tamaño de las partículas es menor en fotografía (d), correspondiente al CXG-pH = 7, el de mayor pH. Variando el diámetro de estas entre 26 nm y 45 nm para el de pH = 7 y entre 46 nm y 73 nm para el de pH = 5,8.

Los resultados obtenidos mediante las fotografías de SEM concuerdan con los resultados obtenidos mediante la caracterización por fisorción y con bibliografía consultada.

En vista de los primeros resultados obtenidos para los xerogeles, se decidió preparar xerogeles dopados a pHs entre 5,8 y 7, ya que parecen ser los rangos óptimos de síntesis para los xerogeles según el desarrollo de su estructura mesoporosa.

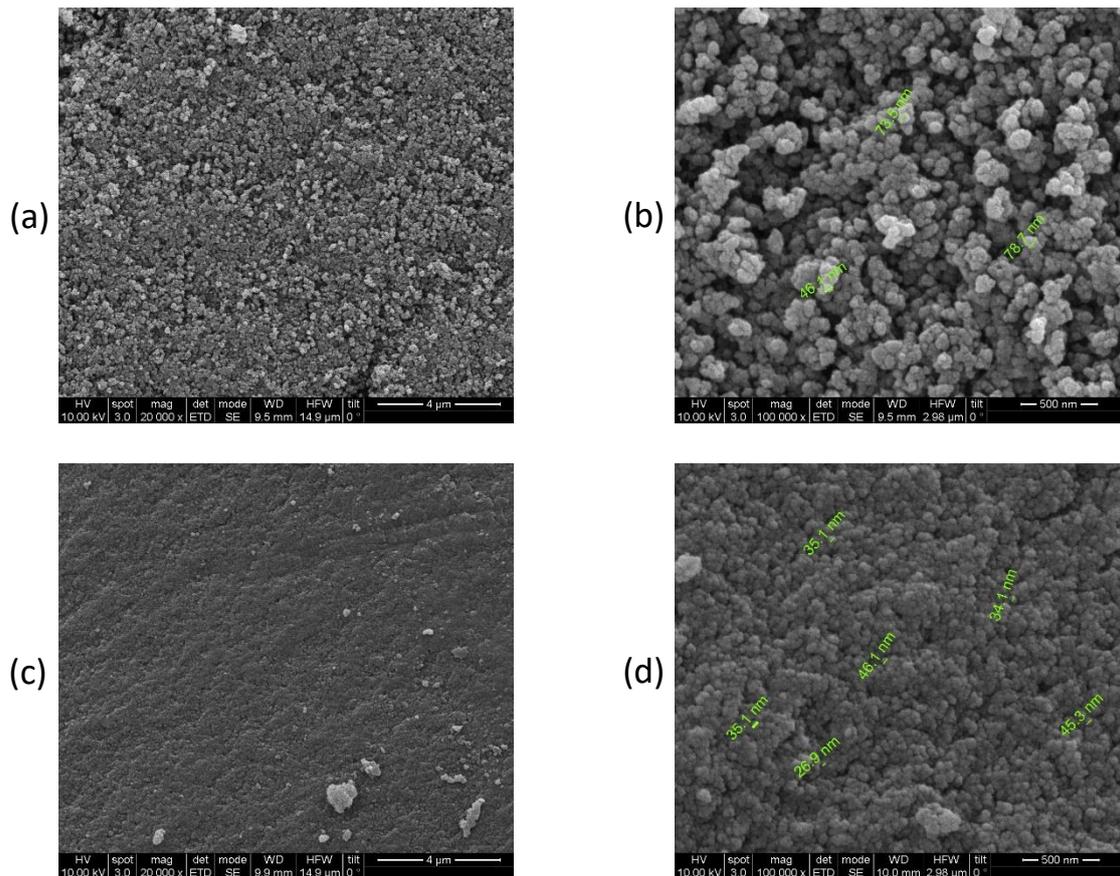


Figura 13. Fotografías de SEM de distintos xerogeles. (a) CXG-pH=5,8, 20000 aumentos; (b) CXG-pH=5,8, 80000 aumentos; (c) CXG-pH=7, 20000 aumentos; (d) CXG-pH=7, 80000 aumentos.

4.2.1 Xerogeles de carbono dopados con nitrógeno

El dopaje *ex situ* se realizó sobre los xerogeles de dilución 5,7 de pH = 6 y pH = 7 mediante el siguiente método.

Se utilizaron 0,5 g de xerogel que se mezclaron con la urea y se dejaron en un baño de ultrasonidos 30 min. Tras secar durante la noche se homogeneizaron las muestras moliéndolas en un mortero de porcelana y se introdujeron en un reactor horizontal, distribuido en dos barquillas de porcelana. Las muestras fueron sometidas al siguiente proceso térmico, con una corriente constante de nitrógeno de 100 mL/min.

- Calentamiento a 5 °C /min hasta 100 °C y mantenimiento de 30 minutos.
- Calentamiento a 5 °C /min hasta 790 °C y mantenimiento de 2 horas.
- Enfriamiento del horno hasta temperatura ambiente.

Finalmente, se lavan las muestras con sosa para eliminar el exceso de urea y se secan. Las muestras preparadas mediante este método se nombrarán “N-CXG – pH de síntesis – *ex situ*”.

Por otra parte, las muestras preparadas *in situ* se sintetizaron con el mismo procedimiento que en la síntesis de los xerogeles, pero introduciendo un paso intermedio antes de la adición del formaldehído en la que se añade la urea. Al añadir el formaldehído, este podrá reaccionar tanto

con el resorcinol como con la urea, dando lugar a una estructura entrecruzada tal y como se ha descrito en el apartado de mecanismos.

Se decidió preparar xerogeles de pH alto y con dos relaciones resorcinol/urea. También se preparó una muestra sin formaldehído para comprobar si la polimerización se puede llevar a cabo sin este reactivo. La nomenclatura utilizada para estas muestras es “N-CXG - proporción resorcinol/urea utilizada - pH de síntesis – *in situ*”.

Debido a diversos problemas, los resultados del análisis de fisiorción no se han podido obtener para el momento de realización de este trabajo, pero se espera que, al igual que ocurre en los xerogeles no dopados, la porosidad y el área superficial aumenten a pHs elevados.

La composición química de estas muestras se caracterizó tanto por XPS como por análisis elemental (Tablas 2 y 3), de manera que se pueden comparar sus resultados.

Los contenidos de nitrógeno obtenidos por ambos métodos son similares, observándose que la cantidad de dopante en las muestras obtenido en ambos análisis es superior en los xerogeles dopados de manera *ex situ*. Por otra parte, no se aprecian diferencias significativas en la cantidad de nitrógeno admitida en los materiales *ex situ* al modificar la proporción R/U. Por el contrario, se observa que, para ambos tipos de dopaje, un aumento del pH se relaciona con mayor cantidad de nitrógeno en la muestra, siendo más acusada esta variación entre pH = 7 y pH = 8 en las muestras *in situ*. También se observa que, tal como se esperaba, el componente mayoritario es el carbono. Las variaciones en los resultados obtenidos de una técnica a otra, tanto para el carbono como para el nitrógeno, pueden asociarse a que la técnica de XPS realiza una caracterización superficial de la muestra mientras que la técnica de análisis elemental tiene en cuenta todo el material.

Análisis elemental

	C / % p/p	H / % p/p	N / % p/p	S / % p/p
N-CXG-pH=6,0-<i>ex situ</i>	83,4	0,8	5,0	0,0
N-CXG-pH=7,0-<i>ex situ</i>	83,5	0,8	5,3	0,0
N-CXG-R/U=0,5-pH=7-<i>in situ</i>	84,0	0,7	1,5	0,0
N-CXG-R/U=0,75-pH=7-<i>in situ</i>	96,1	0,5	1,7	0,0
N-CXG-R/U=0,75-pH=7,5-<i>in situ</i>	94,4	0,9	2,1	0,0
N-CXG-R/U=0,75-pH=8,0-<i>in situ</i>	87,3	0,9	2,5	0,0

Tabla 2. Datos de la caracterización de los N-CXG por análisis elemental.

Composición XPS

	C / % p/p	N / % p/p	O / % p/p
N-CXG-pH=6,0-<i>ex situ</i>	91,4	5,1	3,5
N-CXG-pH=7,0-<i>ex situ</i>	92,9	4,2	2,8
N-CXG-R/U=0,5-pH=7,0-<i>in situ</i>	94,8	0,9	4,3
N-CXG-R/U=0,75-pH=7,0-<i>in situ</i>	94,2	1,0	4,8
N-CXG-R/U=0,75-pH=7,5-<i>in situ</i>	90,7	2,0	7,3
N-CXG-R/U=0,75-pH=8,0-<i>in situ</i>	80,5	2,2	17

Tabla 3. Datos de la caracterización de la composición de los N-CXG por XPS. Los resultados han sido transformados de % atómico a % p/p.

A partir de los espectros de XPS se han caracterizado también la contribución de los posibles entornos químicos del carbono, nitrógeno y oxígeno a sus correspondientes señales de XPS. Para ello, se ha realizado la deconvolución los picos C1s, N1s y O1s respectivamente. Todos los ajustes se han realizado con una línea base tipo *Shirley* y una proporción Gaussiana/Lorentziana del 70%/30%.

Para el nitrógeno se han considerado cuatro picos diferentes: (I) óxidos de nitrógeno, entre 405 y 402 eV; (II) nitrógeno pirrólico, entre 400,9 y 400,2 eV; (III) nitrógeno piridínico, entre 399,5 y 397 eV; (IV) nitrógeno gráfico, entre 403 y 401 eV.

En la deconvolución del pico O1s, la deconvolución se ha realizado considerando cinco contribuciones³⁹: (I) C=O presente en grupos carbonil y quinona, entre 531,3 y 530,8 eV; (II) C=O en grupos éster, anhídrido y lactona, entre 532,7 y 532,1 eV; (III) C=O de grupos éster y anhídrido, entre 533,6 y 533,0 eV; (IV) C=O perteneciente a ácido carboxílico, entre 534,5 y 534 eV; (V) oxígeno perteneciente al agua, entre 536,3 y 536,1 eV.

La deconvolución del pico C1s, por su parte, se llevó a cabo en cinco picos distintos³: (I) carbonos primarios sin estructuras funcionales, entre 284,6 y 284,4 eV; (II) carbono unido a carbonilo, entre 285,8 y 284,9 eV; (III) carbono del grupo C-O presente en grupos fenol, éter y alcohol, entre 286,7 y 286,1 eV; (IV) carbono del C=O perteneciente a grupos carbonil y quinona, entre 288,4 y 287,8 eV; (V) transiciones $\pi - \pi^*$, entre 290,6 y 290 eV.

En las *Tablas 4, 5 y 6* se muestran los datos obtenidos para la deconvolución de los picos N1s, O1s y C1s del espectro de XPS, respectivamente. En el *Anexo III Figura III-1 a Figura III-18* se incluyen las deconvoluciones de los picos.

Deconvolución N1s

	I	II	III	IV
	% Área	% Área	% Área	% Área
N-CXG-pH=6,0-<i>ex situ</i>	27,0	25,9	47,1	0,0
N-CXG-pH=7,0-<i>ex situ</i>	26,8	24,9	48,3	0,0
N-CXG-R/U=0,5-pH=7,0-<i>in situ</i>	40,3	30,9	28,8	0,0
N-CXG-R/U=0,75-pH=7,0-<i>in situ</i>	34,7	38,9	9,7	17,3
N-CXG-R/U=0,75-pH=7,5-<i>in situ</i>	37,3	22,9	20,1	19,8
N-CXG-R/U=0,75-pH=8,0-<i>in situ</i>	51,9	19,2	28,9	0,0

Tabla 4. Deconvolución del pico N1s del espectro de XPS.

Se observa que en los xerogeles dopados *ex situ*, predomina una funcionalización del nitrógeno de tipo piridínico, mientras que en los dopados *in situ* la predominancia es del óxido. En todos los casos exceptuando los de pH = 7,0 y pH = 7,5 se observa un porcentaje de nitrógeno en entorno gráfico muy bajo. Esta gran diferencia podría deberse a que la señal de estas dos muestras es débil y se mezcla con el ruido experimental, dificultando la deconvolución de los picos.

En la deconvolución del pico O1s, se observa que las muestras dopadas *ex situ* presentan composiciones similares, con predominancia grupos carbonil/quinona y carbonilos de grupos éster y anhídrido. En las muestras dopadas *in situ*, por el contrario, no se observa una predominancia clara, existiendo una variación importante de los porcentajes según la muestra.

Deconvolución O1s

	I	II	III	IV	V
	% Área				
N-CXG-pH=6,0-<i>ex situ</i>	32,3	13,2	36,2	6,5	10,9
N-CXG-pH=7,0-<i>ex situ</i>	20,4	24,2	28,0	18,9	8,5
N-CXG-R/U=0,5-pH=7,0-<i>in situ</i>	7,0	31,1	41,2	18,0	2,6
N-CXG-R/U=0,75-pH=7,0-<i>in situ</i>	9,3	17,9	42,6	24,8	5,5
N-CXG-R/U=0,75-pH=7,5-<i>in situ</i>	9,0	29,6	18,5	31,9	11,1
N-CXG-R/U=0,75-pH=8,0-<i>in situ</i>	0,01	80,1	4,6	13,8	1,5

Tabla 5. Deconvolución del pico O1s del espectro de XPS.

En cuanto a la funcionalización del carbono (*Tabla 6*), todas las muestras, a excepción de la muestra de pH = 7,5, presentan una funcionalización similar, con predominancia del carbono primario sin funcionalizar y con porcentajes no detectables de transiciones $\pi - \pi^*$. Los resultados de este pico hacen suponer que el método de dopado no influye significativamente en la química del carbono.

Deconvolución C1s

	I	II	III	IV	V
	% Área				
N-CXG-pH=6,0-<i>ex situ</i>	62,3	21,0	16,4	0,3	0,0
N-CXG-pH=7,0-<i>ex situ</i>	60,4	21,6	16,0	2,1	0,0
N-CXG-R/U=0,5-pH=7,0-<i>in situ</i>	56,8	27,7	13,8	1,8	0,0
N-CXG-R/U=0,75-pH=7,0-<i>in situ</i>	34,1	44,0	21,1	0,5	0,3
N-CXG-R/U=0,75-pH=7,5-<i>in situ</i>	55,6	28,9	14,5	1,0	0,0
N-CXG-R/U=0,75-pH=8,0-<i>in situ</i>	41,9	33,4	24,7	0,0	0,0

Tabla 6. Deconvolución del pico C1s del espectro de XPS.

Se ha comentado anteriormente que, junto a estas muestras, se preparó una muestra extra R/U = 0,5 y pH = 6 sin formaldehído. En esta muestra no se produjo la formación del gel ni se visualizó ningún cambio notable durante el proceso de curado. Por tanto, se puede deducir que el aldehído es componente necesario para el proceso de formación del gel, siendo imposible la polimerización en ausencia de este. Para dar explicación a esto es necesario recurrir al mecanismo de la reacción explicado anteriormente. Según el mecanismo propuesto, en el paso de la adición el formaldehído se puede adicionar sobre la urea y sobre el resorcinol, y tanto las mono-, di- y trihidroximetilureas como los monómeros RF pueden dar lugar a puentes metileno y metilén-éter, obteniéndose una estructura entrecruzada. En ausencia de formaldehído las metilureas y los monómeros RF no se generan, con lo que se hace imposible la formación de la estructura entrecruzada que daría lugar al gel.

4.3 Nanofibras de carbono

La síntesis de las nanofibras de carbono se realizó en un reactor vertical, utilizando un catalizador masivo preparado previamente en el equipo de investigación cuya composición en peso era 78% Ni, 6% Cu y 16% Al. En este catalizador el níquel junto con el cobre son los metales activos sobre los que crecen las nanofibras y la alúmina actúa como promotor textural.

Como condiciones de crecimiento de las nanofibras se fijó la temperatura de crecimiento a 600 °C, y el flujo de gases a 20 mL/min para todos ellos. El tratamiento térmico consta de varias etapas:

- Calentamiento del reactor con flujo de nitrógeno a 10 °C/min hasta 550 °C, seguido de un periodo de estabilización de la temperatura de 15 minutos.
- Reducción del catalizador a 550 °C con flujo de hidrógeno durante 1 hora. El objetivo de esta etapa es lograr que los posibles óxidos de Ni y de Cu que se hayan podido formar se reduzcan a su forma metálica, haciendo que sean activos.
- Purgado con nitrógeno durante 15 minutos y calentamiento, también con flujo de nitrógeno, a 10 °C/min hasta 600 °C.
- Crecimiento de las nanofibras durante 1 h con una corriente de metano y a temperatura constante.
- Enfriamiento del reactor hasta temperatura ambiente bajo flujo de nitrógeno.

Una vez preparadas las nanofibras, es necesario realizar un lavado ácido de las nanofibras con el objetivo de eliminar la mayor cantidad posible de catalizador. Este tratamiento se realiza con ácido nítrico 2M a reflujo durante 30 min. El uso de ácido nítrico, que es un ácido oxidante, y temperaturas elevadas, favorece la oxidación y disolución del catalizador, incluyendo las partículas que pueden quedar encapsuladas en las nanofibras, y maximizando así su eliminación.

Con el objetivo de cuantificar la eliminación del catalizador y comprobar si el tratamiento ácido tiene algún efecto sobre las nanofibras sintetizadas, se caracterizaron dos muestras, antes (CNF) y después del tratamiento ácido (CNF-TA), mediante ICP para conocer la composición de la muestra, y mediante fisisorción de nitrógeno para conocer la estructura porosa.

	Fisisorción						
	S_{BET} (BET)	S_{ext} (t-plot)	Σ poros ($S_{BET} - S_{ext}$)	Vol. poros	Vol μ poros (Dubinin)	ϕ mesoporos (BJH)	
	m^2/g	m^2/g	m^2/g	cm^3/g	cm^3/g	Ads. Å	Des. Å
CNF	141	103	38	0,41	0,05	166	144
CNF-TA	150	110	40	0,55	0,06	207	180

Tabla 7. Resultados de fisisorción de las nanofibras.

Con los resultados de fisisorción (*Tabla 7*) se puede comprobar que los distintos parámetros analizados no varían significativamente entre muestras, por lo que el tratamiento ácido no parece afectar a la estructura porosa de las nanofibras. Este análisis también sirve para caracterizar la porosidad de las nanofibras, caracterizándose por S_{BET} media de 146 m^2/g que está constituida principalmente por la estructura externa debida a mesoporos. La isoterma de adsorción se ha incluido en el *Anexo II Figura II-6*.

El análisis de ICP reportó que tras el tratamiento ácido la cantidad de níquel, que es el componente mayoritario del catalizador, se reduce desde un 3,74% p/p hasta cantidades por debajo del límite de detección del instrumento utilizado. Por tanto, el tratamiento ácido aplicado es eficaz para eliminar los metales de la muestra sin afectar a la estructura porosa de la misma.

4.3.1 Nanofibras de carbono dopadas con nitrógeno

Las nanofibras fueron dopadas mediante el mismo método de dopaje *ex situ* que se realizó para los xerogeles. El producto de este dopaje fue caracterizado mediante fisisorción, XPS y análisis elemental.

Atendiendo a los resultados obtenidos para la composición (Tabla 8), en ambas técnicas se observa que, tanto el porcentaje de carbono, como la cantidad de nitrógeno introducida en las nanofibras, es similar en ambos análisis. De nuevo, las variaciones entre ambas técnicas se pueden deber a que la técnica de XPS realiza una caracterización superficial de las muestras. Se cree que el azufre presente en la muestra podría provenir de impurezas de tiourea en la urea utilizada para el dopaje, ya que la pureza del reactivo utilizado era del 98%.

Composición					
	C / % p/p	N / % p/p	O / % p/p	H / % p/p	S / % p/p
XPS	97,38	1,65	0,97	- ^a	- ^a
Análisis Elemental	94,00	1,97	- ^a	0,26	0,14

Tabla 8. Composición de las nanofibras dopadas con nitrógeno obtenida mediante XPS y análisis elemental. Los resultados de XPS se han transformado de % atómico a % p/p. ^a Resultado no proporcionado por la técnica.

Para la obtención de las proporciones de cada entorno químico del nitrógeno, oxígeno y carbono (Tabla 9) se han utilizado las mismas deconvoluciones de los picos N1s, O1s y C1s del espectro de XPS que se han detallado en el epígrafe anterior. En el Anexo III Figura III-18 a Figura III-21 se incluyen las deconvoluciones de los picos.

Deconvolución N-CNF					
	I	II	III	IV	V
N1s	25,1	25,1	49,8	0,0	-
O1s	31,3	19,0	38,4	5,9	5,4
C1s	41,9	44,2	13,9	0,0	0,00

Tabla 9. Deconvolución de los picos N1s, O1s y C1s del espectro de XPS de las nanofibras de carbono. El pico (V) del N1s no aparece debido a que la deconvolución se realiza en 4 zonas

Estos datos muestran que el nitrógeno se encuentra mayoritariamente formando grupos piridínico (49%) y con ausencia de grupos grafíticos. Por su parte, el oxígeno se encuentra más repartido, siendo carbonil/quinona y éster/anhidrido los grupos mayoritarios y ácido carboxílico y agua los de menor proporción. El agua presente puede deberse a humedad adsorbida sobre las nanofibras. Finalmente, de la deconvolución del pico C1s se deduce que, la mayor parte del carbono se encuentra como carbono primario sin funcionalizar y como carbono unido a grupos carbonilo. Además, no hay contribución detectable de transiciones $\pi - \pi^*$ ni de carbono en forma de carbonilo.

4.4 Composites

La síntesis de los composites se realizó haciendo crecer las nanofibras de carbono sobre los xerogeles previamente sintetizados. Como ya se ha comentado, para que se produzca el crecimiento de las nanofibras es necesario un catalizador metálico. Por lo que, en primer lugar, fue necesario impregnar los xerogeles con el catalizador metálico, en este caso, níquel.

Para ello se adicionó el níquel, en forma de nitrato de níquel, sobre el xerogel previamente dispersado en agua. Una vez adicionado se promueve la reducción del níquel a níquel metálico mediante la adición de un agente reductor, en este caso, se utilizó borohidruro de sodio. De esta manera, el níquel disuelto se reduce a níquel metálico, impregnando las nanofibras. Tras filtrar y secar la muestra, se introdujo el xerogel impregnado del catalizador en el reactor vertical y se sometió al tratamiento térmico descrito para la síntesis de las nanofibras. Finalmente, se realizó un lavado ácido para eliminar el catalizador metálico con ácido nítrico 2M a reflujo durante 30 min.

Se decidió sintetizar cuatro variantes de los composites, todas ellas a partir de xerogeles de pH = 7, para estudiar como varía la composición según el precursor y el método de dopaje utilizado.

- 1) CXG/CNF: composite sintetizado a partir de un xerogel no dopado de dilución 5,7
- 2) N-CXG *ex situ*/CNF: composite preparado a partir del xerogel dopado previamente de manera *ex situ*
- 3) N-CXG *in situ*/CNF: composite preparado partiendo de un xerogel dopado previamente de manera *in situ* con R/U = 0.75.
- 4) N-(CXG/CNF) *ex situ*: composite obtenido tras realizar un dopaje *ex situ* del composite (1).

Las muestras obtenidas se caracterizan mediante análisis elemental para determinar la composición, fisisorción para estudiar la porosidad, ICP para comprobar la eficacia del lavado y termogravimetría en aire y difracción de rayos X para determinar las distintas fases del material (xerogel y nanofibras).

	% p/p Ni	
	Antes del tratamiento	Después del tratamiento
CXG/CNF	21,0	< LD
N-CXG <i>ex situ</i>/CNF	24,1	0,18
N-CXG <i>in situ</i>/CNF	18,4	0,63
N-(CXG/CNF) <i>ex situ</i>	- ^a	< LD

Tabla 10. Datos de ICP del % peso de níquel antes y después del lavado ácido.

^a No medido.

encuentran por debajo del 1%, lo que, si bien muestra que el lavado ácido es efectivo, podría ser necesaria la utilización del ácido más concentrado y/o de tiempos de lavado más largos para lograr la total eliminación del metal.

En la *Tabla 10* se muestran los resultados obtenidos por ICP. Se puede observar como en la etapa previa al tratamiento ácido existen porcentajes elevados de Ni en las muestras, indicativo de que la etapa de impregnación del catalizador se produjo correctamente. Tras el lavado ácido, los porcentajes de Ni se

Análisis elemental

	C / % p/p	H / % p/p	N / % p/p	S / % p/p
CXG/CNF	78,00	1,10	0,90	0,00
N-CXG <i>ex situ</i>/CNF	79,30	0,90	2,90	0,00
N-CXG <i>in situ</i>/CNF	84,40	0,80	1,60	0,00
N-(CXG/CNF) <i>ex situ</i>	82,50	0,70	6,40	0,00

Tabla 11. Datos de la composición de los composites obtenida mediante análisis elemental.

Los resultados de la *Tabla 11* muestran que el composite (1) contiene una pequeña cantidad de nitrógeno pese a no haber sido sometido a un proceso de dopado. La muestra (4), resultado del dopado de la muestra (1) es la muestra que contiene una mayor cantidad de nitrógeno.

De los dos composites ((2) y (3)) que se prepararon a partir de xerogeles dopados, se observa que en el *ex situ* hay un menor porcentaje de nitrógeno frente al xerogel inicial (5,3% p/p), dato que es coherente, ya que las nanofibras que crecen aumentan la masa total de la muestra, disminuyendo así el porcentaje de nitrógeno. En la muestra dopada *insitu*, por el contrario, no se aprecia esta disminución con respecto al porcentaje del xerogel original (1,7% p/p). Por lo que se sospecha que el crecimiento de las nanofibras no se produjo, o no lo hizo totalmente.

En la *Tabla 12* se muestran los resultados obtenidos por TGA. Las deconvoluciones se han incluido en el *Anexo IV Figura IV- 1 a Figura IV-4*.

TGA

	Temperatura de oxidación/ °C		Composición/ %Área	
	CXG	CNF	CXG	CNF
CXG/CNF	569	^a	^b	^b
N-CXG <i>ex situ</i>/CNF	562	684	97,6	2,4
N-CXG <i>in situ</i>/CNF	568	654	76,8	23,2
N-(CXG/CNF) <i>ex situ</i>	498	^a	^b	^b

Tabla 12. Datos de composición de fases y temperatura de oxidación obtenida por TGA.

^a Sin presencia del pico.

^b No aporta información.

En las muestras (2) y (3) se aprecian picos a dos temperaturas uno correspondiente a la oxidación de las nanofibras y otro correspondiente a la oxidación del xerogel. El análisis de estos picos muestra que el porcentaje de nanofibras, si bien es bajo en ambos, es mayor en la muestra (3). En la muestra (1), y por tanto en la (4), no se aprecia ningún pico correspondiente a la oxidación de las nanofibras, por lo que parece que no se ha producido el crecimiento de estas.

Resultados preliminares de otros estudios muestran que el crecimiento de las nanofibras debería producirse en todas las muestras y hasta porcentajes cercanos al 50% ¹⁷ por lo que las bajas proporciones o ausencia de las nanofibras probablemente se deba a la baja temperatura de crecimiento (600°C), a diferencias en la incorporación de Ni asociadas al xerogel de carbono o a algún problema durante la realización del procedimiento de crecimiento de las nanofibras, ya que los resultados de ICP, como se ha visto antes, muestran que sí se ha impregnado el catalizador metálico sobre el xerogel.

5. Conclusiones

El trabajo desarrollado ha sido, principalmente, un trabajo de estudio de las propiedades de distintos materiales carbonosos que, debido a sus características, los hacen buenos candidatos a ser utilizados como catalizadores en pilas de combustible.

El estudio de los xerogeles ha sido el que ha ocupado la mayor parte del trabajo. Se ha estudiado como se modifican las propiedades de estos materiales al variar tanto la dilución como el pH durante el proceso de polimerización. Sin embargo, los resultados del estudio de la dilución no se han incluido debido a su menor interés y a la falta de espacio. Los resultados obtenidos han mostrado que un aumento de la dilución conlleva que se dificulte la formación de la estructura reticular, obteniéndose materiales con partículas más grandes y con menores superficies específicas, por lo que es preferible usar diluciones bajas. Por otro lado, el pH influye en dos de las reacciones del mecanismo de formación de los xerogeles, de manera que al aumentar el pH se favorece la formación de monómeros mientras que se dificulta la condensación de estos, resultando en xerogeles más compactos, con menor tamaño de partícula y mayor superficie específica. La combinación de estas dos propiedades permite obtener xerogeles con tamaños de partícula muy bajos, elevadas superficies específicas y una estructura porosa formada principalmente por mesoporos.

La caracterización de las nanofibras se ha realizado con unas condiciones de síntesis fijas. Si se comparan la caracterización textural de las nanofibras con las de los xerogeles se puede ver que las nanofibras presentan áreas superficiales más bajas, que se deben especialmente a mesoporos. Los xerogeles, sin embargo, tienen áreas superficiales mucho más elevadas y con una textura caracterizada principalmente por la presencia de mesoporos, pero con mayor cantidad de microporos que las nanofibras.

En cuanto al dopaje con nitrógeno de los materiales: con los resultados obtenidos de los xerogeles dopados *ex situ* e *in situ* parece observarse que el método de dopaje *ex situ* logra introducir mayor porcentaje de nitrógeno en el material. También se ha observado como las nanofibras admiten una pequeña cantidad de nitrógeno, aspecto interesante de cara a su utilización en dispositivos electroquímicos.

Finalmente, los materiales compuestos o *composites*: se han preparado cuatro materiales diferentes, tres de ellos dopados con nitrógeno. Sin embargo, los resultados obtenidos no han sido los esperados, habiendo sido el crecimiento de las nanofibras muy bajo o nulo, por lo que sería necesaria la repetición de la síntesis para comprobar si se obtienen resultados como los descritos en la bibliografía.

Los materiales carbonosos investigados en este trabajo han mostrado características que los hacen apropiados para ser utilizados en la preparación de electrocatalizadores para pilas de combustible. El trabajo futuro a desarrollar podrá incluir el dopaje con metales de los materiales y su evaluación electroquímica para determinar su actividad catalítica.

6. Bibliografía

1. Georgakilas, V.; Perman, J. A.; Tucek, J.; Zboril, R. Broad Family of Carbon Nanoallotropes: Classification, Chemistry, and Applications of Fullerenes, Carbon Dots, Nanotubes, Graphene, Nanodiamonds, and Combined Superstructures. **2015**. <https://doi.org/10.1021/cr500304f>.
2. Li, L.; Huang, Y.; Li, Y. Carbonaceous Materials for Electrochemical CO₂ Reduction. *EnergyChem* **2020**, 2 (1), 100024. <https://doi.org/10.1016/j.enchem.2019.100024>.
3. de, J.; Alegre Gresa, C. *TESIS DOCTORAL*.
4. Job, N.; Pirard, R.; Marien, J.; Pirard, J.-P. Porous Carbon Xerogels with Texture Tailored by PH Control during Sol-Gel Process. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2003.12.072>.
5. Fricke, J.; Tillotson, T. *Aerogels: Production, Characterization, and Applications*; 1997; Vol. 297.
6. Yoshizawa, N.; Hatori, H.; Soneda, Y.; Hanzawa, Y.; Kaneko, K.; Dresselhaus, M. S. Structure and Electrochemical Properties of Carbon Aerogels Polymerized in the Presence of Cu²⁺. *Journal of Non-Crystalline Solids* **2003**, 330 (1–3), 99–105. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2003.08.041>.
7. Carbon Aerogels. **2001**, 898–900. <https://doi.org/10.1016/B0-08-043152-6/00171-6>.
8. Zhao, W.; Zhang, H.; Liu, J.; Xu, L.; Wu, H.; Zou, M.; Wang, Q.; He, X.; Li, Y.; Cao, A. Controlled Air-Etching Synthesis of Porous-Carbon Nanotube Aerogels with Ultrafast Charging at 1000 A g⁻¹. *Small* **2018**, 14 (40), 1802394. <https://doi.org/10.1002/smll.201802394>.
9. Job, N.; Théry, A.; Pirard, R.; Marien, J.; Kocon, L.; Rouzaud, J. N.; Béguin, F.; Pirard, J. P. Carbon Aerogels, Cryogels and Xerogels: Influence of the Drying Method on the Textural Properties of Porous Carbon Materials. *Carbon* **2005**, 43 (12), 2481–2494. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2005.04.031>.
10. Al-Muhtaseb, S. A.; Ritter, J. A. Preparation and Properties of Resorcinol-Formaldehyde Organic and Carbon Gels. *Advanced Materials* **2003**, 15 (2), 101–114. <https://doi.org/10.1002/adma.200390020>.
11. Din, I. U.; Shaharun, M. S.; Naeem, A.; Alotaibi, M. A.; Alharthi, A. I.; Afroz Bakht, M.; Nasir, Q. Carbon Nanofibers as Potential Materials for Catalysts Support, a Mini-Review on Recent Advances and Future Perspective. **2020**. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.04.275>.
12. Jian, X.; Chen, X.; Zhou, Z.; Li, G.; Jiang, M.; Xu, X.; Lu, J.; Li, Q.; Wang, Y.; Gou, J.; Hui, D. Remarkable Improvement in Microwave Absorption by Cloaking a Micro-Scaled Tetrapod Hollow with Helical Carbon Nanofibers. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2015**, 17 (5), 3024–3031. <https://doi.org/10.1039/c4cp04849k>.
13. Sebastián, D.; Río, D. *ESTRUCTURA Y PROPIEDADES DE LAS NANOFIBRAS DE CARBONO. APLICACIÓN COMO SOPORTE DE ELECTROCATALIZADORES TESIS DOCTORAL*; 2011.
14. LIBRO Fundamentos de la ciencia e ingeniería de materiales, 4ta Edición - William F. Smith.pdf - Google Drive <https://drive.google.com/file/d/OByVPG8LiHjX1NnhfZUR6bklXSTg/view> (accessed Jul 21, 2020).

15. Zhou, X.; Wang, Y.; Gong, C.; Liu, B.; Wei, G. Production, Structural Design, Functional Control, and Broad Applications of Carbon Nanofiber-Based Nanomaterials: A Comprehensive Review. *Chemical Engineering Journal*. Elsevier B.V. December 15, 2020, p 126189. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.126189>.
16. Thostenson, E. T.; Li, C.; Chou, T. W. Nanocomposites in Context. *Composites Science and Technology*. Elsevier March 1, 2005, pp 491–516. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2004.11.003>.
17. Sebastián, D.; Alegre, C.; Gálvez, M. E.; Moliner, R.; Lázaro, M. J.; Aricò, A. S.; Baglio, V. Towards New Generation Fuel Cell Electrocatalysts Based on Xerogel-Nanofiber Carbon Composites. *Journal of Materials Chemistry A* **2014**, 2 (33), 13713–13722. <https://doi.org/10.1039/c4ta02108h>.
18. Levine, I. N. *Principios de Fisicoquímica*, Sexta Edición.; Mc Graw Hill, 2009.
19. Sebastián, D.; García Ruíz, A.; Suelves, I.; Moliner, R.; Lázaro, J.; Baglio, V.; Stassi, A.; Aricò, A. S. Enhanced Oxygen Reduction Activity and Durability of Pt Catalysts Supported on Carbon Nanofibers. *Applied Catalysis B: Environmental* **2012**, 269–275. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2011.12.041>.
20. Alegre, C.; Calvillo, L.; Moliner, R.; González-Expósito, J. A.; Guillén-Villafuerte, O.; Martínez Huerta, M. v; Pastor, E.; Lázaro, M. J. Pt and PtRu Electrocatalysts Supported on Carbon Xerogels for Direct Methanol Fuel Cells. *Journal of Power Sources* **2011**, 196, 4226–4235. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.10.049>.
21. Wang, D. W.; Su, D. Heterogeneous Nanocarbon Materials for Oxygen Reduction Reaction. *Energy and Environmental Science*. Royal Society of Chemistry January 23, 2014, pp 576–591. <https://doi.org/10.1039/c3ee43463j>.
22. Rey-Raap, N.; Arenillas, A.; Menéndez, J. A. A Visual Validation of the Combined Effect of PH and Dilution on the Porosity of Carbon Xerogels. **2015**. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2015.10.044>.
23. Water | H₂O - PubChem <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Water#section=Corrosivity> (accessed Jul 28, 2020).
24. Acetone | CH₃COCH₃ - PubChem <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Acetone#section=Heat-of-Combustion> (accessed Jul 28, 2020).
25. Ethanol | CH₃CH₂OH - PubChem <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Ethanol#section=Heat-of-Combustion> (accessed Jul 28, 2020).
26. Ethanol <https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C64175&Mask=4> (accessed Aug 26, 2020).
27. Reichenauer, G.; Emmerling, A.; Fricke, J.; Pekala, R. W. *Microporosity in Carbon Aerogels*; 1998; Vol. 225.

28. Vikkisk, M.; Kruusenberg, I.; Joost, U.; Shulga, E.; Kink, I.; Tammeveski, K. Electrocatalytic Oxygen Reduction on Nitrogen-Doped Graphene in Alkaline Media. *Applied Catalysis B: Environmental* **2014**, *147*, 369–376. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.09.011>.
29. Shao, Y.; Sui, J.; Yin, G.; Gao, Y. Nitrogen-Doped Carbon Nanostructures and Their Composites as Catalytic Materials for Proton Exchange Membrane Fuel Cell. **2007**. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2007.09.047>.
30. Weydanz, W. J. Behavior of Nitrogen-Substituted Carbon ($N_{z}C_{1-z}$) in $Li/Li(N_{z}C_{1-z})_{6}$ Cells. *Journal of The Electrochemical Society* **1994**, *141* (4), 900. <https://doi.org/10.1149/1.2054855>.
31. Zhang, R.; Lu, Y.; Zhan, L.; Liang, X.; Wu, G.; Ling, L. Monolithic Carbon Aerogels from Sol–Gel Polymerization of Phenolic Resoles and Methylolated Melamine. *Carbon* **2003**, *41* (8), 1660–1663. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(03\)00112-X](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(03)00112-X).
32. Pérez-Cadenas, M.; Moreno-Castilla, C.; Carrasco-Marín, F.; Pérez-Cadenas, A. F. Surface Chemistry, Porous Texture, and Morphology of N-Doped Carbon Xerogels. <https://doi.org/10.1021/la8027786>.
33. Conner, A. H. *UREA-FORMALDEHYDE ADHESIVE RESINS**; 1996.
34. Ria, H.; Gorgulho, F.; Gonçalves, F.; Fernando, M.; Pereira, R.; Figueiredo, J. L. Synthesis and Characterization of Nitrogen-Doped Carbon Xerogels. *Carbon* **2009**, *47*, 2032–2039. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2009.03.050>.
35. Pietrzak, R.; Wachowska, H.; Nowicki, P.; Babeł, K. Preparation of Modified Active Carbon from Brown Coal by Ammoxidation. **2006**. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2006.11.001>.
36. Mou, Z.; Chen, X.; Du, Y.; Wang, X.; Yang, P.; Wang, S. Forming Mechanism of Nitrogen Doped Graphene Prepared by Thermal Solid-State Reaction of Graphite Oxide and Urea. *Applied Surface Science* **2011**, *258*, 1704–1710. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.10.019>.
37. Rey-Raap, N.; Menéndez, J. A.; Arenillas, A. RF Xerogels with Tailored Porosity over the Entire Nanoscale. **2014**. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2014.04.048>.
38. Zielke, U.; Höttinger, K. J.; Hoffman, W. P. *SURFACE-OXIDIZED CARBON FIBERS: I. SURFACE STRUCTURE AND CHEMISTRY*; 1996; Vol. 34.
39. Alegre, C.; Sebastián, D.; Lázaro, M. J. Carbon Xerogels Electrochemical Oxidation and Correlation with Their Physico-Chemical Properties. *Carbon* **2019**, *144*, 382–394. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2018.12.065>.
40. Fung, A.; Reynolds, G.; Wang, Z.; Dresselhaus, M.; Dresselhaus, G.; Pekala, R. *Relationship between Particle Size and Magnetoresistance in Carbon Aerogels Prepared under Different Catalyst Conditions*; 1995; Vol. 186.

Anexo I: Técnicas de caracterización

I.1 Fisisorción

La fisisorción de nitrógeno es una técnica de caracterización físico-química que permite estudiar la estructura porosa de los materiales carbonosos. Para ello, se aprovecha una propiedad llamada adsorción, que consiste en la interacción no específica, mediante fuerzas débiles, de un gas con la superficie de un material sólido. El gas utilizado puede variar según la variante de fisisorción utilizada (nitrógeno, dióxido de carbono, etc.).

Para realizar la caracterización, se adsorbe sobre el material un gas a temperatura constante. La cantidad de gas adsorbido se determina gravimétricamente (midiendo la cantidad de gas adsorbida a cada presión relativa de gas mediante la variación en la masa) o volumétricamente (haciendo uso de la ley de los gases ideales a la presión y volumen del adsorbato antes y después de la adsorción). Con los datos de cantidad de gas adsorbido se obtiene una isoterma de adsorción con la que se pueden obtener parámetros como el área superficial, el volumen de poros y la distribución de los tamaños de poros.

La isoterma de adsorción se trata con distintos modelos, generalmente semi-empíricos, que permiten obtener datos de los parámetros interesantes. En los análisis de este trabajo se ha utilizado el modelo BET para el área superficial total, el modelo de Langmuir para el área de microporos, el modelo *t-plot* para la obtención de la superficie externa, el punto de relación presión-presión parcial igual a la uno para el volumen de poros, el modelo de Dubinin-Raduskevich para el volumen de microporos, el modelo BJH para el tamaño de mesoporos y el modelo Horvath-Kawazoe (HK) para el tamaño de microporos.

I.2. Análisis elemental

La técnica de análisis elemental se ha utilizado para determinar la cantidad de nitrógeno, azufre (si estuviera presente), carbono e hidrógeno en las muestras después de los procesos de pirólisis, para cuantificar si la eliminación de la parte orgánica fue total, y después de los procesos de dopaje para determinar la cantidad de dopante introducida en la muestra.

La técnica de análisis elemental se basa en la oxidación instantánea, por combustión con oxígeno puro, de la muestra. Los diferentes productos de esta combustión (agua, dióxido de carbono, monóxido de carbono, nitrógeno y óxido de azufre (IV)) son separados selectivamente mediante columnas y posteriormente desorbidos térmicamente. La cuantificación de estos componentes se realiza mediante un detector de conductividad térmica.

Los resultados obtenidos de este análisis son dados en porcentaje en peso del elemento.

I.3 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X

La espectroscopía fotoelectrónica de rayos X o XPS, es una técnica que permite la identificación de los elementos de la superficie de una muestra, la determinación de sus estados de oxidación y de su entorno químico.

Esta técnica se basa en el efecto fotoeléctrico. Cuando sobre una muestra inciden fotones de una energía determinada, correspondiente con los electrones de la muestra, se emiten los electrones de la muestra excitados por los fotones con una determinada velocidad. El número de fotones emitidos dependen de la intensidad y la energía depende de la longitud de onda.

Cada elemento posee unas energías de enlace características dependiendo del orbital atómico excitado, lo que da lugar a una serie de picos a energías concretas que permiten su identificación. Además, la intensidad de los picos es proporcional a la concentración del elemento, por lo que también permite la cuantificación de estos.

La energía de enlace también puede aportar información química, ya que los niveles electrónicos dependen del estado químico del elemento, encontrando variaciones en la posición de los picos del rango de 0 – 3 eV.

En este trabajo, se han estudiado los picos correspondientes a los orbitales C1s, O1s y N1s del carbono, oxígeno y nitrógeno respectivamente. El objetivo del uso de esta técnica, además de la cuantificación de los elementos, es conocer el estado químico en el que se encuentran y en qué proporción. Para ello, se ha realizado una búsqueda bibliográfica para seleccionar los datos necesarios para efectuar la deconvolución de los picos obtenidos en el espectro de XPS y poder así separar los estados químicos que forman parte de cada pico.

I.4 Espectroscopía de plasma ICP-OES

La técnica *Inductively Coupled Plasma Optic Emission Spectrometry* (ICP-OES) o espectrometría de emisión atómica con acoplamiento de plasma inductivo (ICP-AES) en castellano, es una técnica espectrométrica que hace uso de un plasma inductivo para excitar los átomos de la muestra.

El ICP-OES es una técnica espectrométrica en la que se mide la emisión de fotones de la muestra. Cuando un átomo es excitado térmicamente, se produce una excitación de los electrones que, al desexcitarse, regresan al estado fundamental emitiendo fotones. Esta emisión es característica de cada elemento, por lo que la radiación emitida por la muestra puede separarse según su longitud de onda y medir la intensidad de la emisión a la longitud de onda deseada para cuantificar un elemento.

El uso de un plasma inductivo como medio de excitación permite alcanzar temperaturas mucho mayores que en las técnicas de llama, con lo que se logra la excitación de un mayor número de átomos e incluso la ionización y excitación de estos, lo que otorga a la técnica.

Esta técnica se ha utilizado en la caracterización de los materiales sintetizados durante este trabajo de final de grado para obtener la composición de los materiales y para cuantificar la presencia de metales en ciertos puntos de la síntesis de algunos de los materiales.

I.5 Termogravimetría en aire

El análisis termogravimétrico oxidante en aire proporciona información sobre la reactividad y resistencia de los materiales carbonosos a la oxidación, lo que está ligado a su estructura y composición de fases.

I.6 Difracción de rayos X

La técnica de difracción de rayos X (XRD) hace uso de rayos X para determinar la estructura cristalina de una muestra. Los rayos X poseen una longitud de onda que se encuentra en el rango de las distancias interatómicas, por lo que interactúan con las muestras como si estas fueran una red de difracción, difractándose con direcciones e intensidades determinadas. La señal obtenida es un reflejo de la estructura cristalina de la muestra.

Esta técnica se ha utilizado en la caracterización de los composites para diferenciar las fases que los forman. Esto es posible ya que cada fase posee una estructura cristalina diferente y difracta los rayos X de una manera característica.

I.7 Microscopía electrónica de barrido

La microscopía electrónica de barrido (SEM) utiliza un haz de electrones acelerados que barren la muestra. Como la muestra es opaca a los electrones, al incidir el haz de electrones, se generan dos tipos de electrones, electrones secundarios, que son de baja energía, y son emitidos por los átomos de la muestra, estos electrones proporcionan una imagen tridimensional de la muestra; los electrones retrodispersados son los electrones que han sido reflejados por la muestra y proporcionan información de la composición de la superficie.

I.8 Microscopía electrónica de transmisión

La microscopía electrónica de transmisión (TEM) utiliza también un haz de electrones que incide de manera directa sobre la muestra, de manera que parte de los electrones interactúan con la muestra (son absorbidos o reflejados) y parte los atraviesan, generando un difractograma que puede ser convertido en una imagen por lentes magnéticas.

El TEM proporciona imágenes de mayor resolución que el SEM, pero, a diferencia de esta, no proporciona imágenes en tres dimensiones. Debido a su alta resolución, el TEM proporciona información importante sobre la distribución y tamaño de las nanopartículas de la muestra.

Anexo II: Isotermas de adsorción

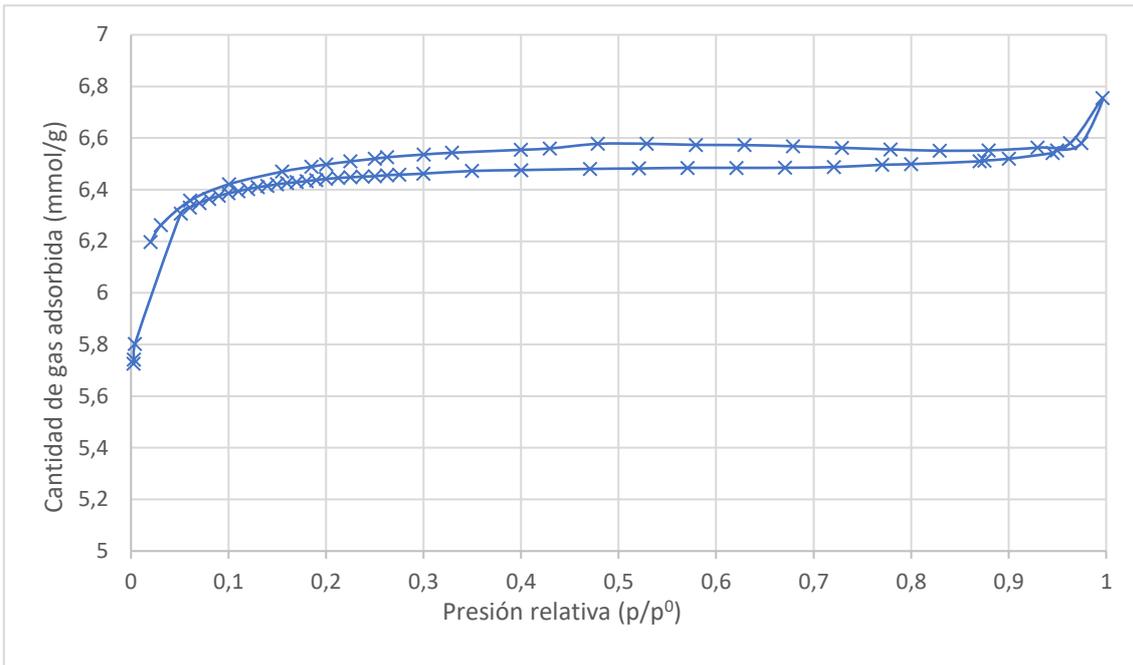


Figura II-1. Isotherma adsorción CXG- pH=4,5

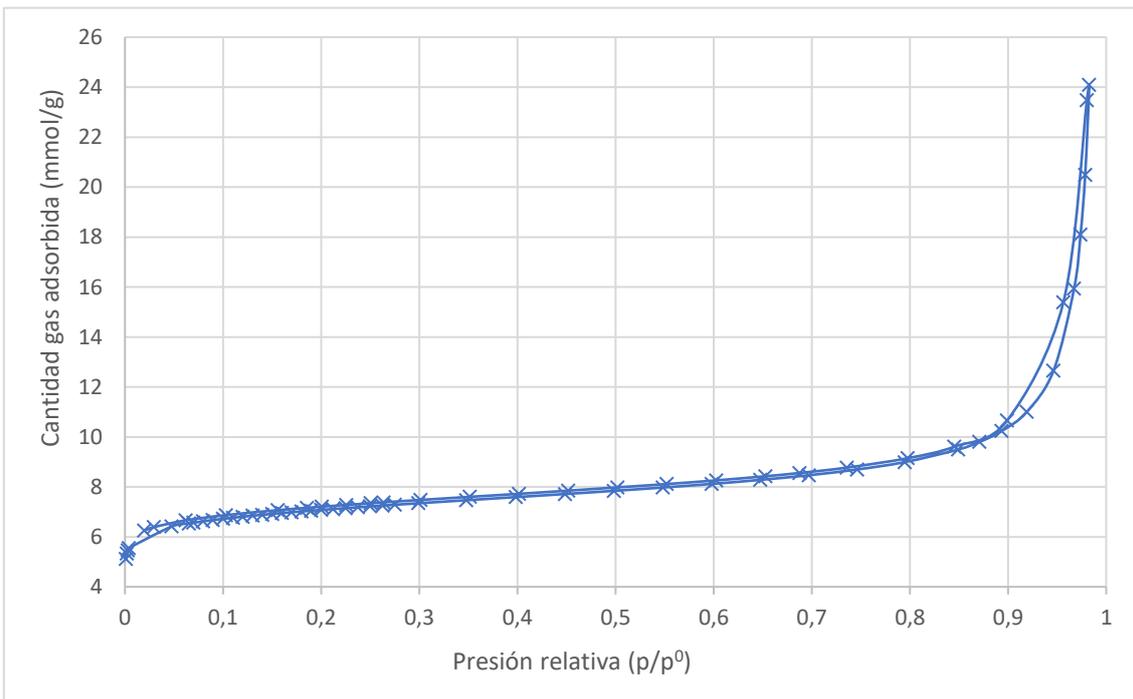


Figura II-2. Isotherma adsorción CXG- pH=5

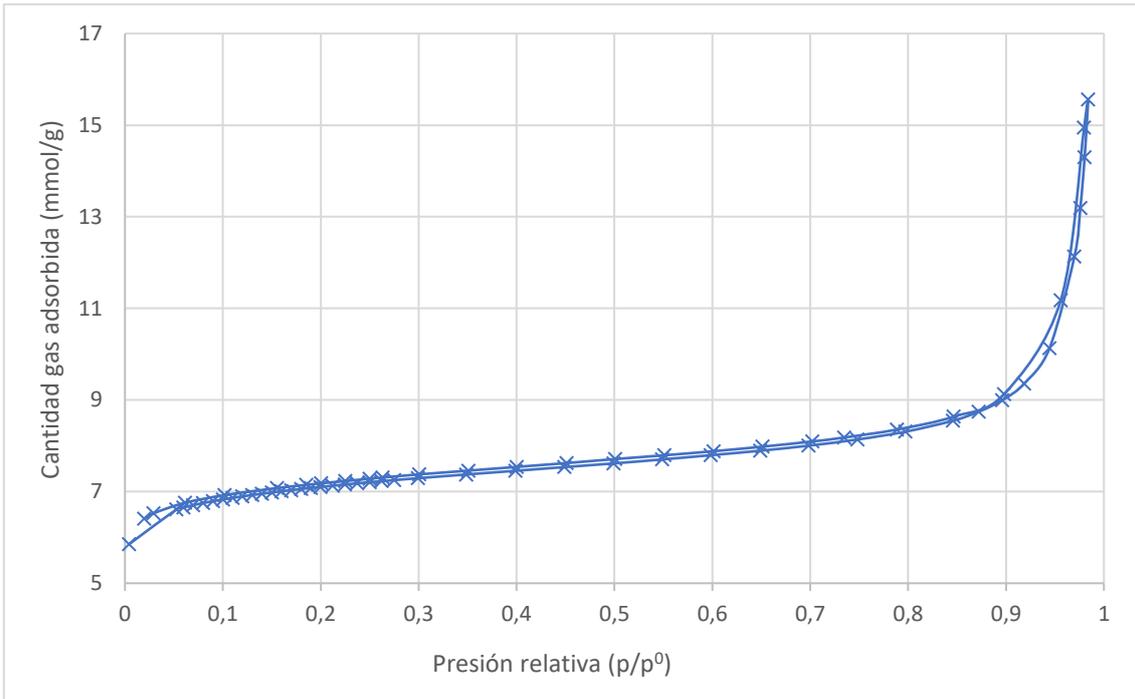


Figura II-3. Isotherma adsorción CXG- pH=5,8

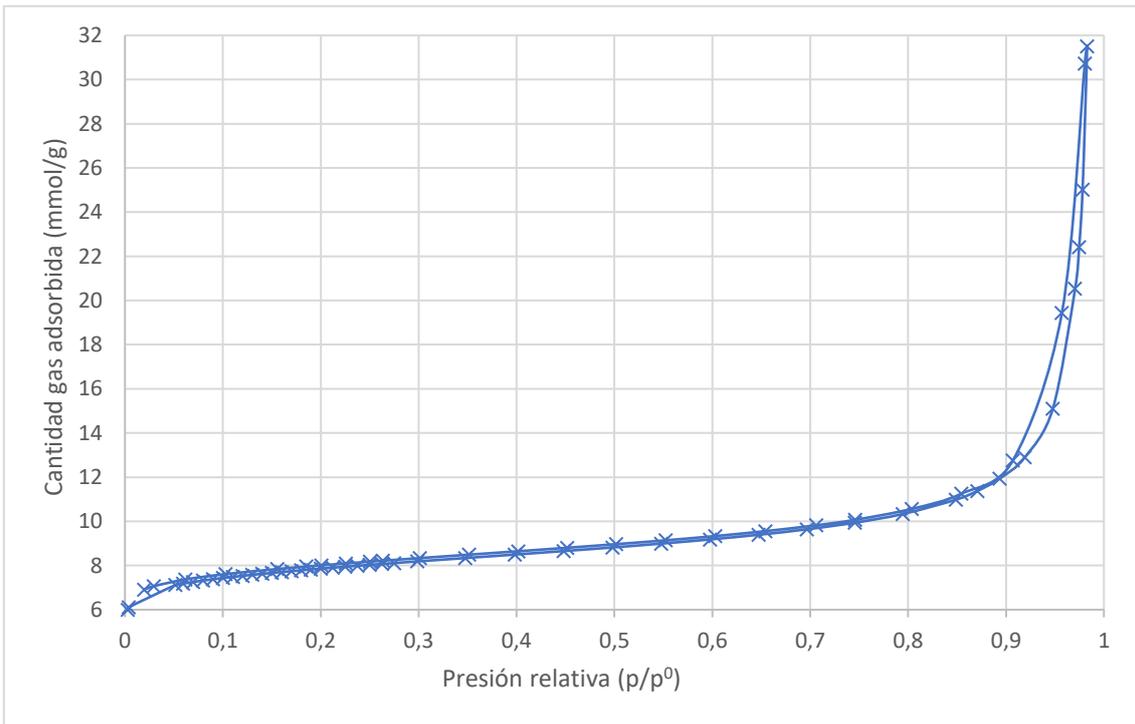


Figura II-4. Isotherma adsorción CXG-pH=6

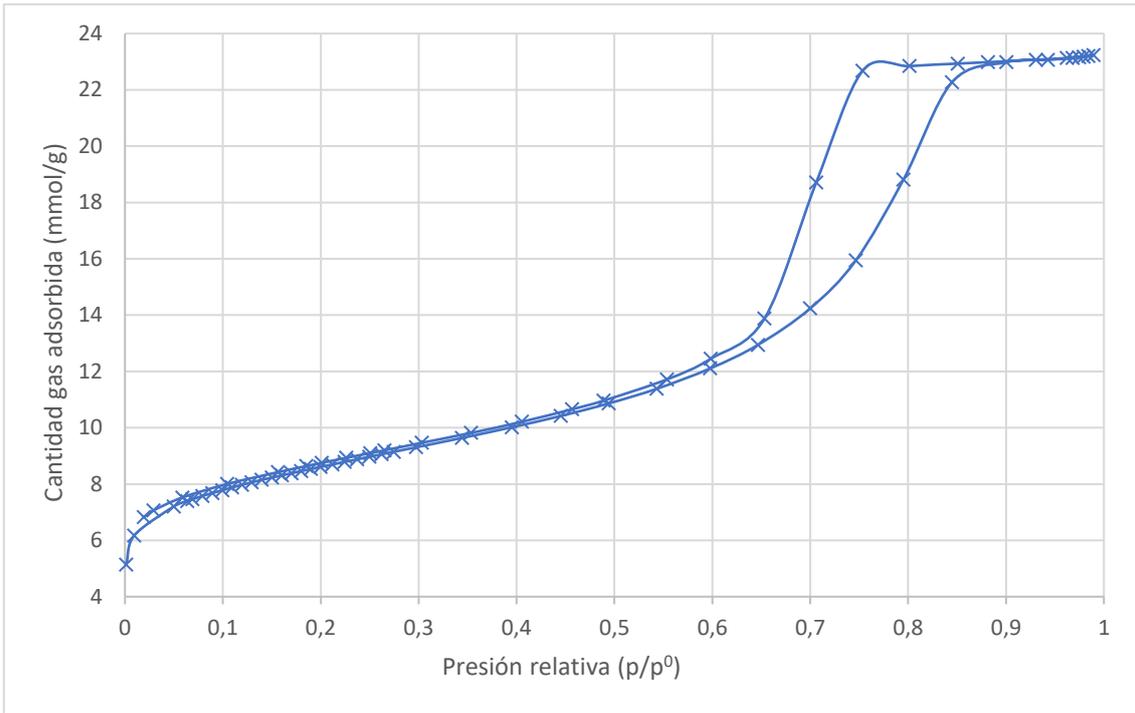


Figura II-5. Isotherma adsorción CXG- pH=7

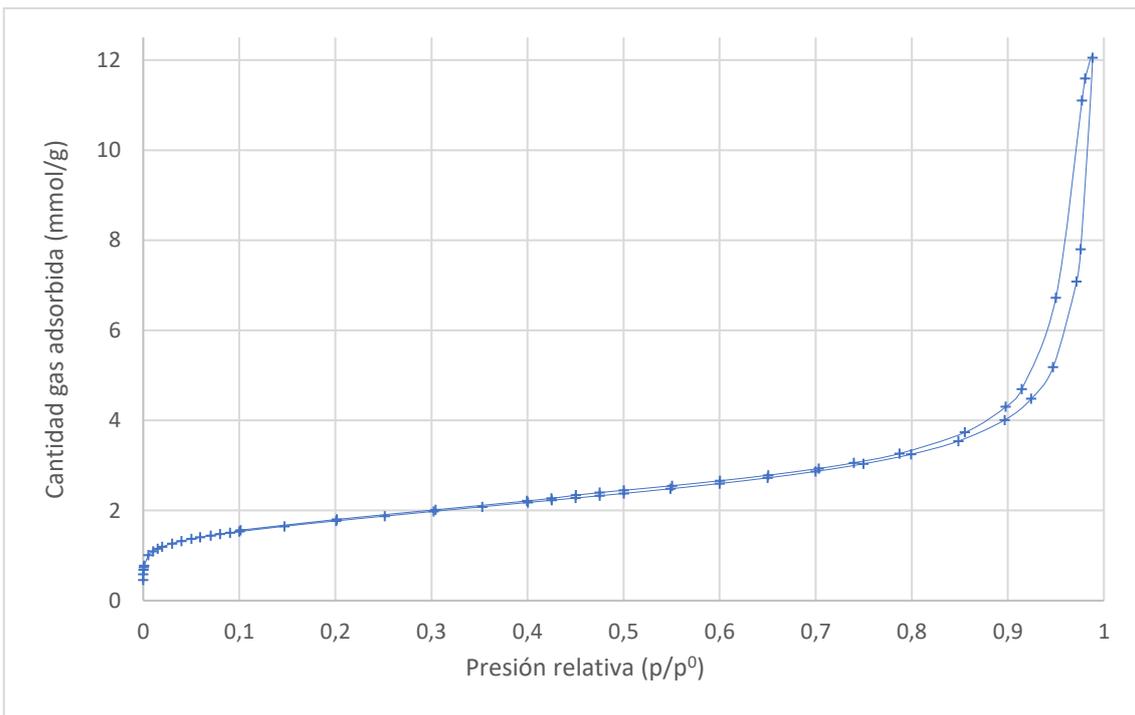


Figura II-6. Isotherma adsorción CNF

Anexo III: Deconvoluciones XPS

N-CXG-pH=6-ex situ

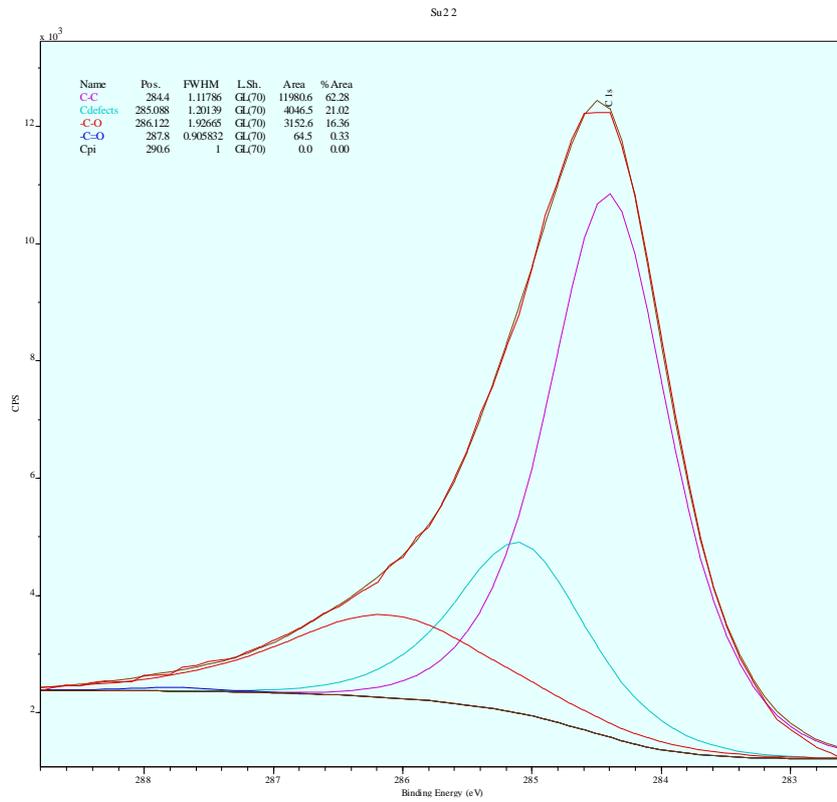


Figura III-1. Deconvolución pico C1s

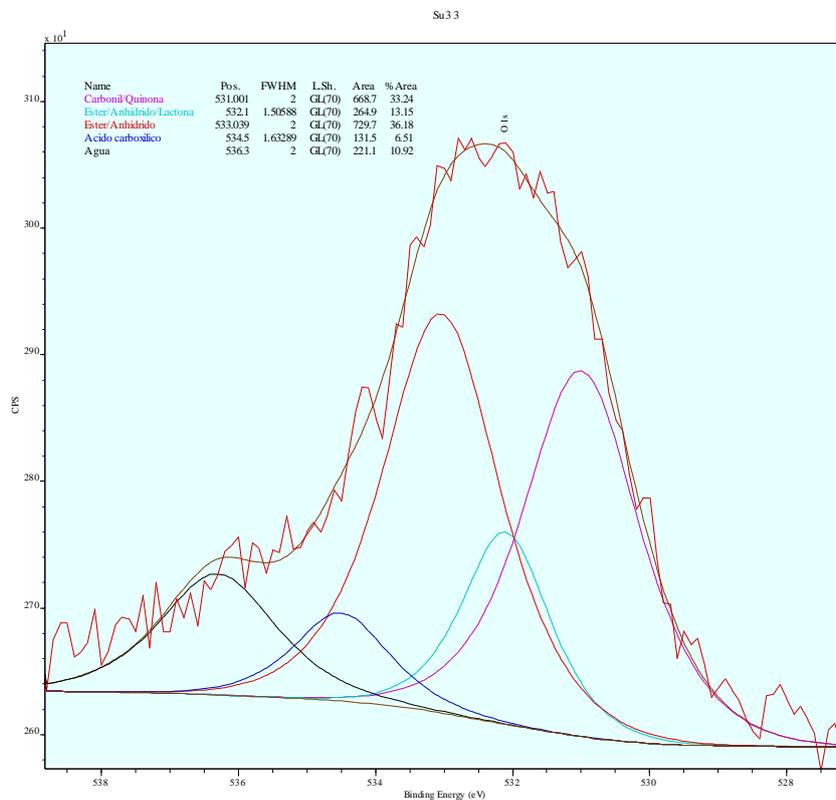


Figura III-2. Deconvolución pico O1s

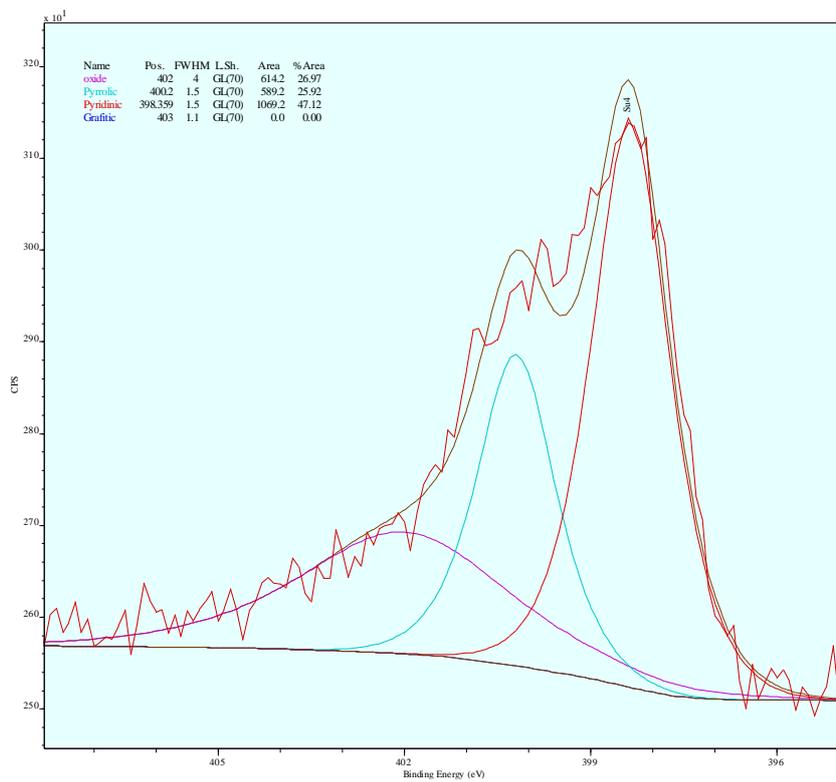


Figura III-3. Deconvolución pico N1s

N-CXG-pH=7-ex situ

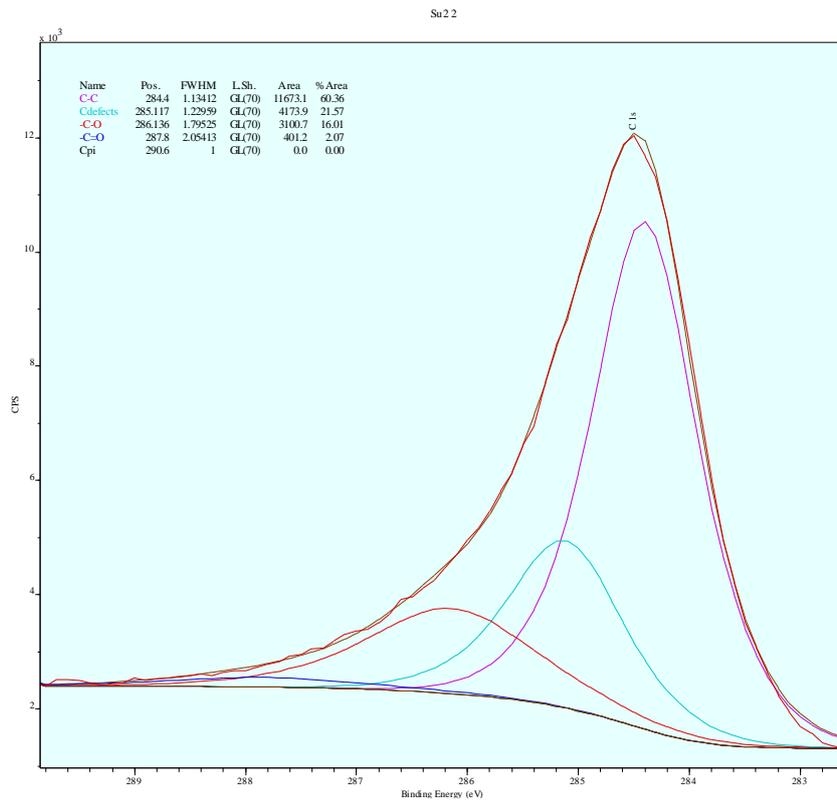


Figura III-4. Deconvolución pico C1s

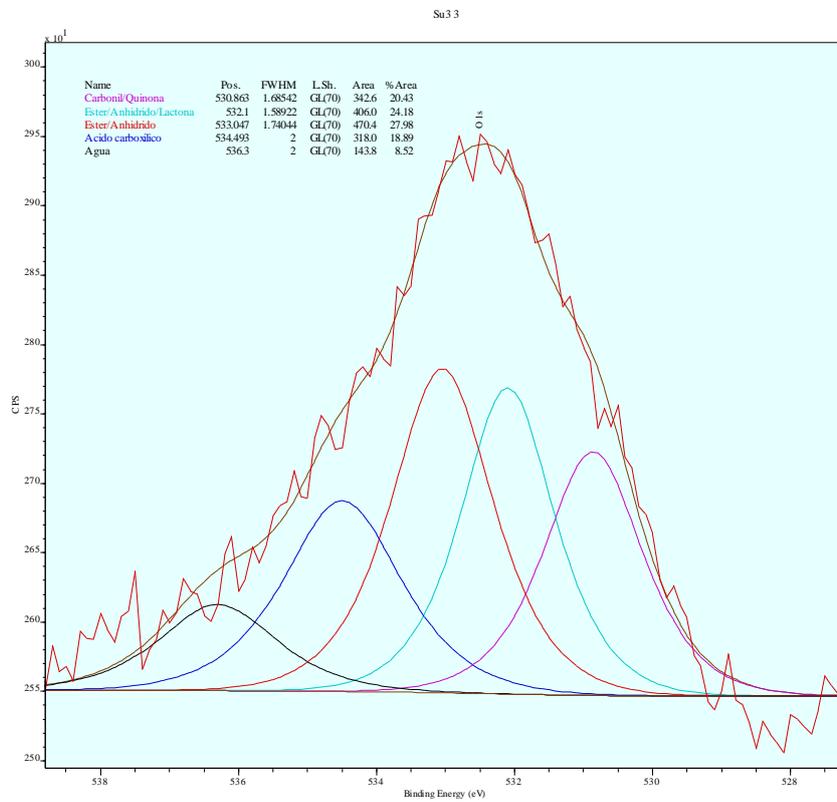


Figura III-4. Deconvolución pico O1s

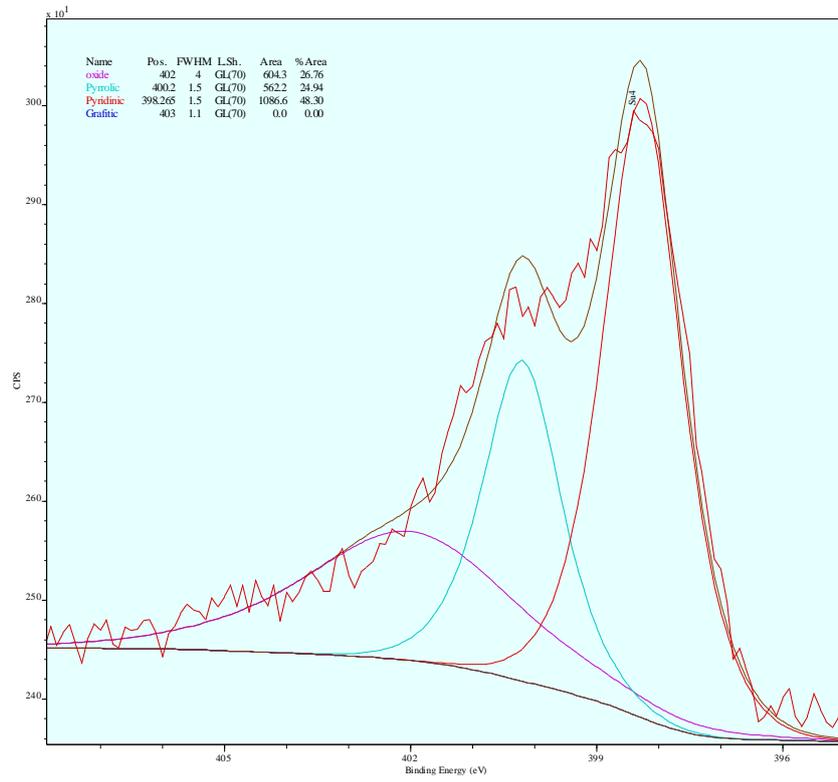


Figura III-5. Deconvolución pico N1s

N-CXG-R/U=0,5-pH=7-*in situ*

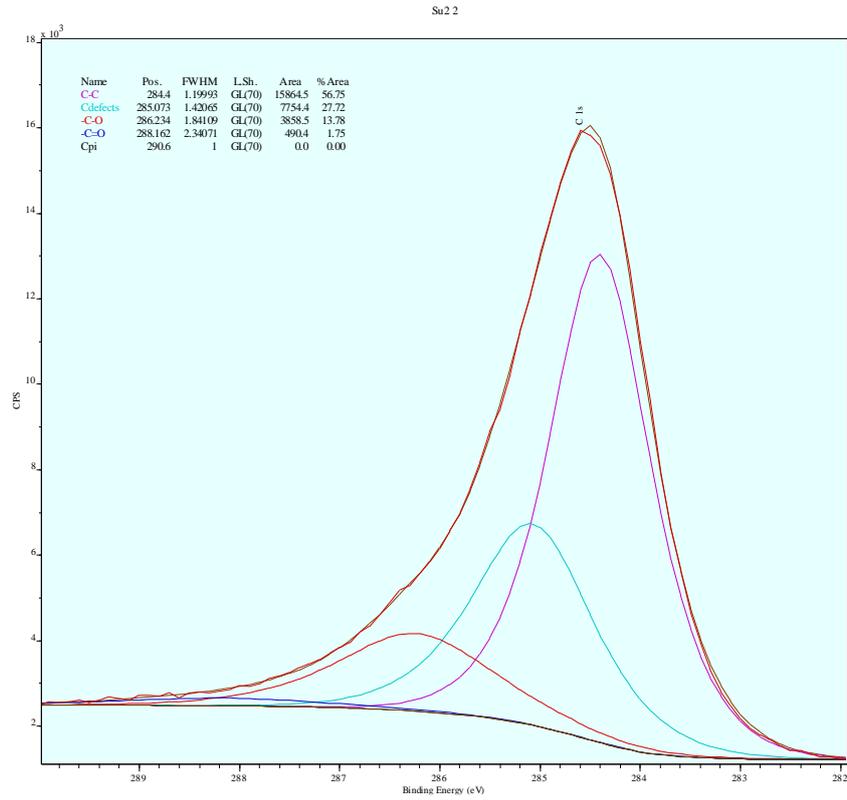


Figura III-7. Deconvolución pico C1s

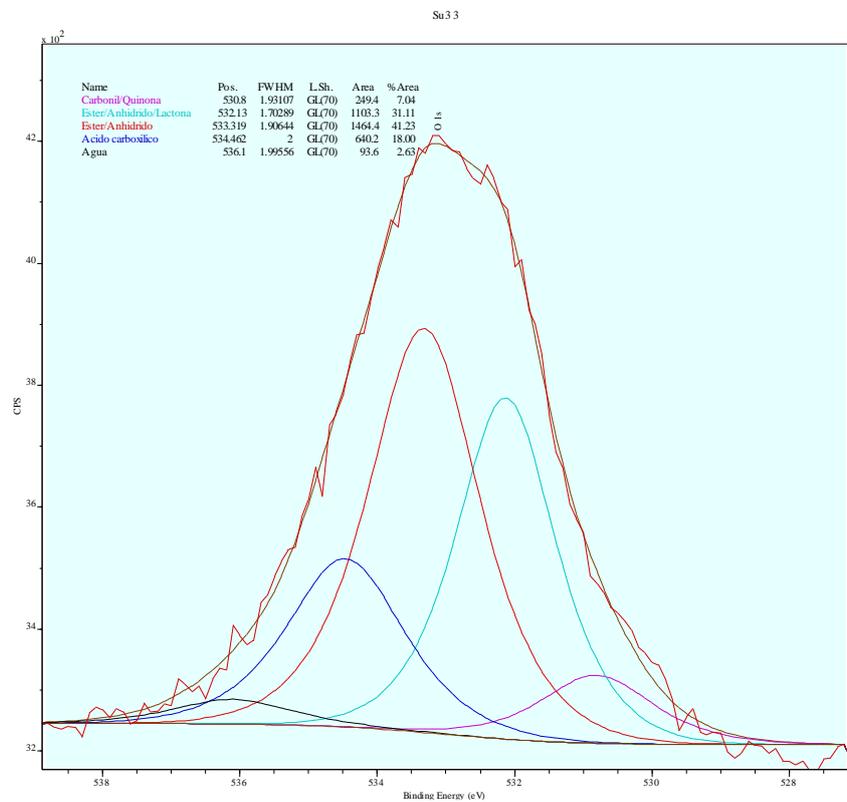


Figura III-8. Deconvolución pico O1s

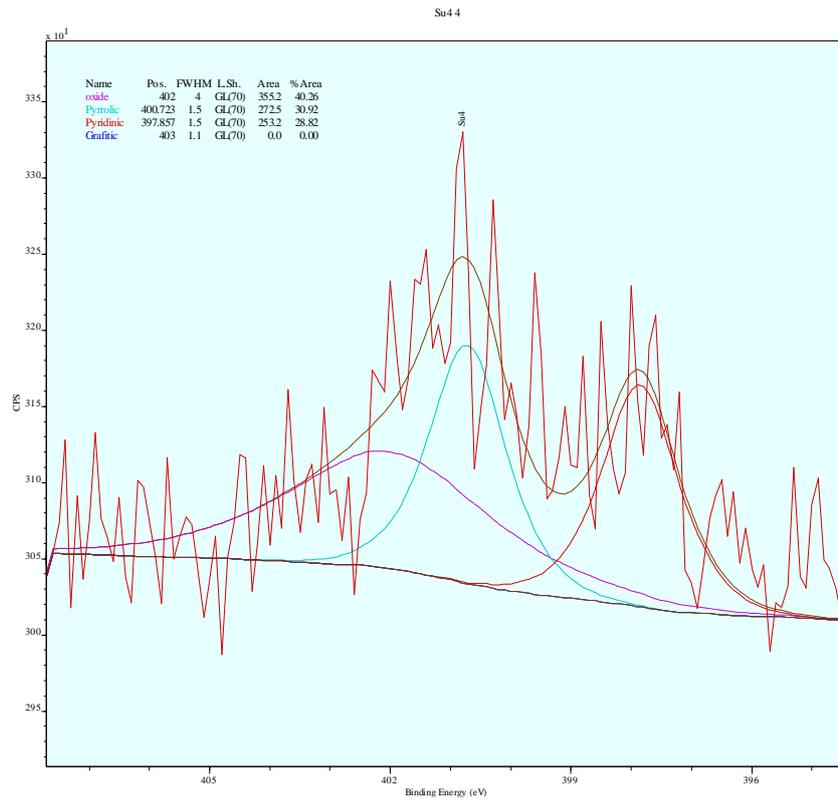


Figura III-9. Deconvolución pico N1s

N-CXG-R/U=0,75-pH=7-*in situ*

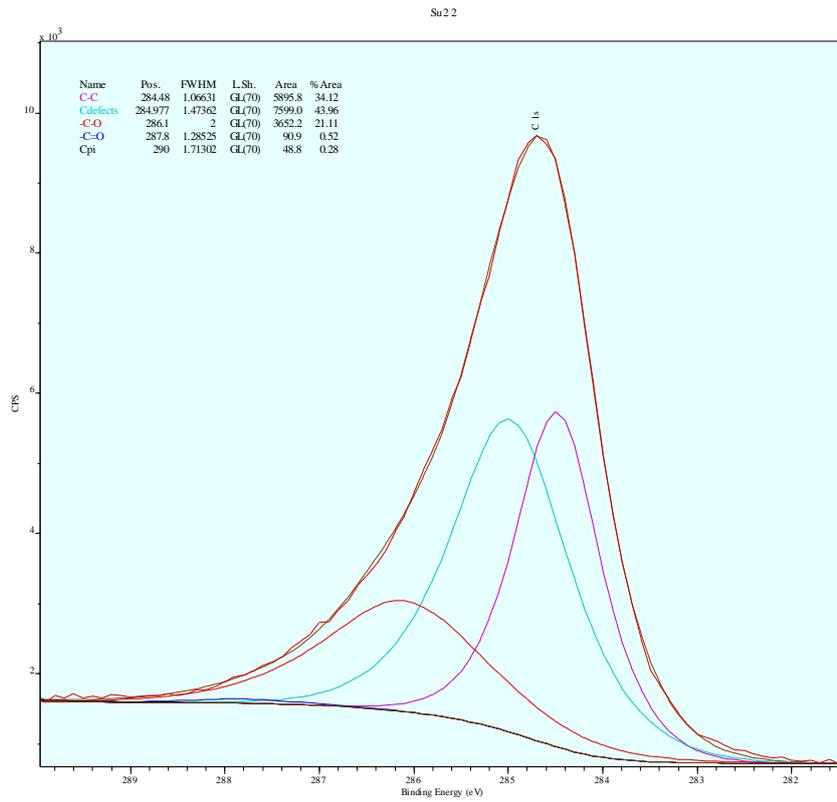


Figura III-10. Deconvolución pico C1s

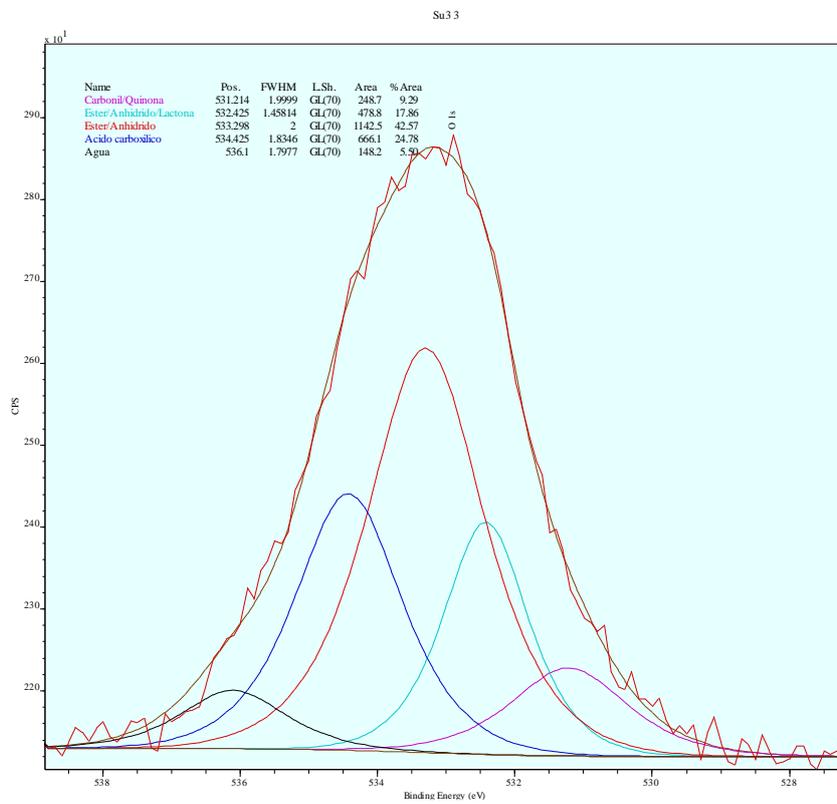


Figura III-11. Deconvolución pico O1s

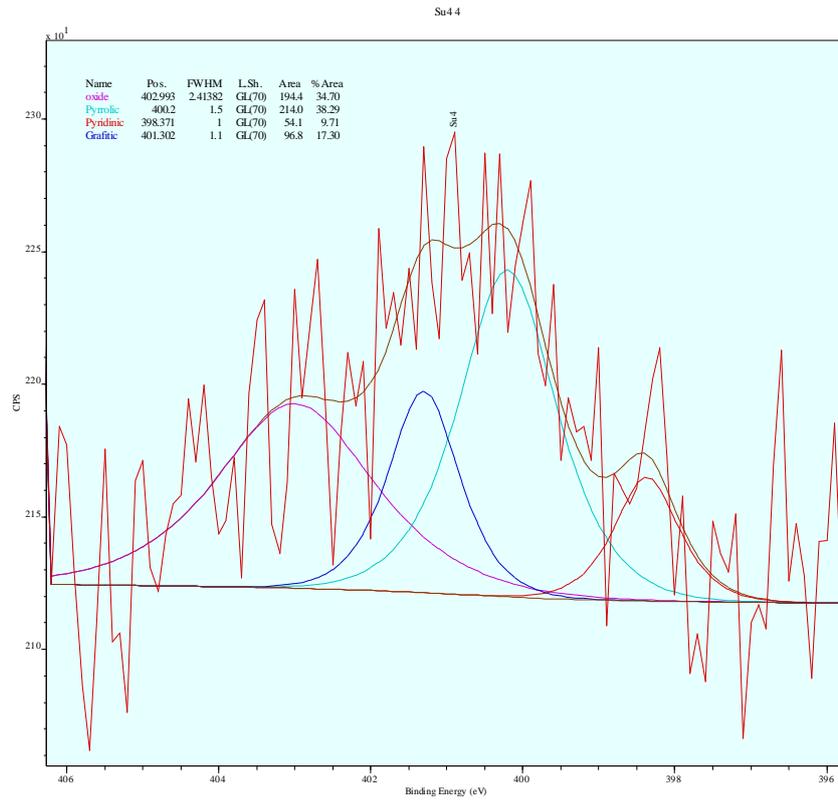


Figura III-12. Deconvolución pico N1s

N-CXG-R/U=0,75-pH=7,5-in situ

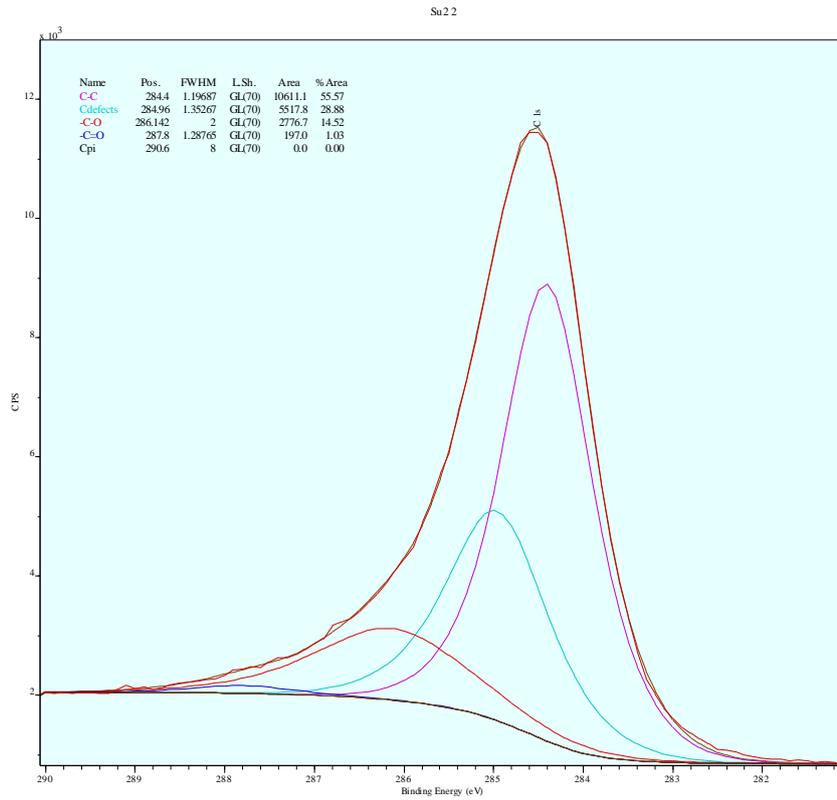


Figura III-13. Deconvolución pico C1s

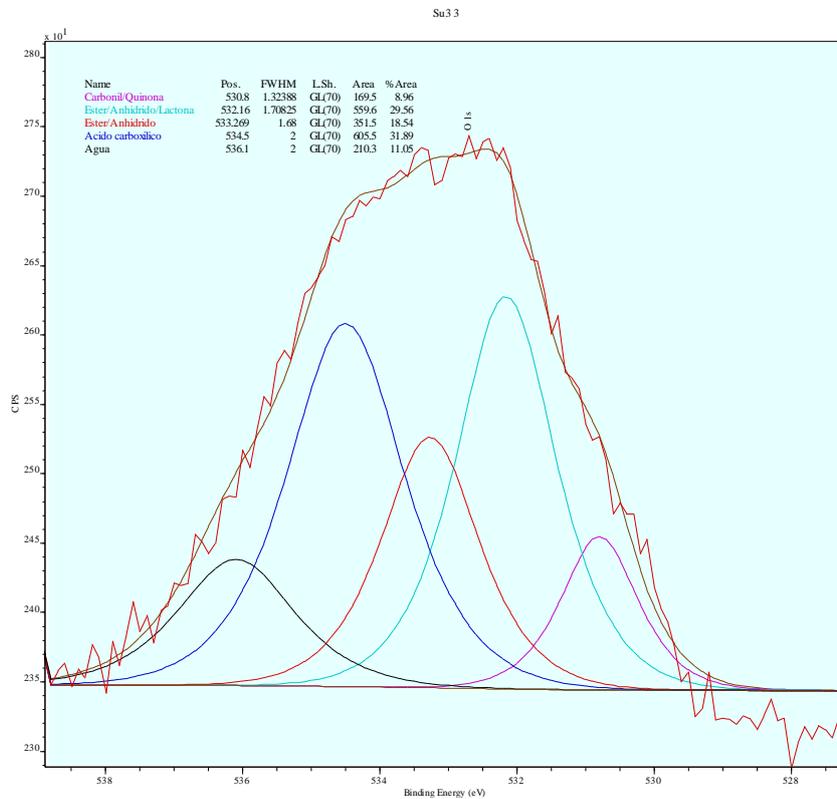


Figura III-14. Deconvolución pico O1s

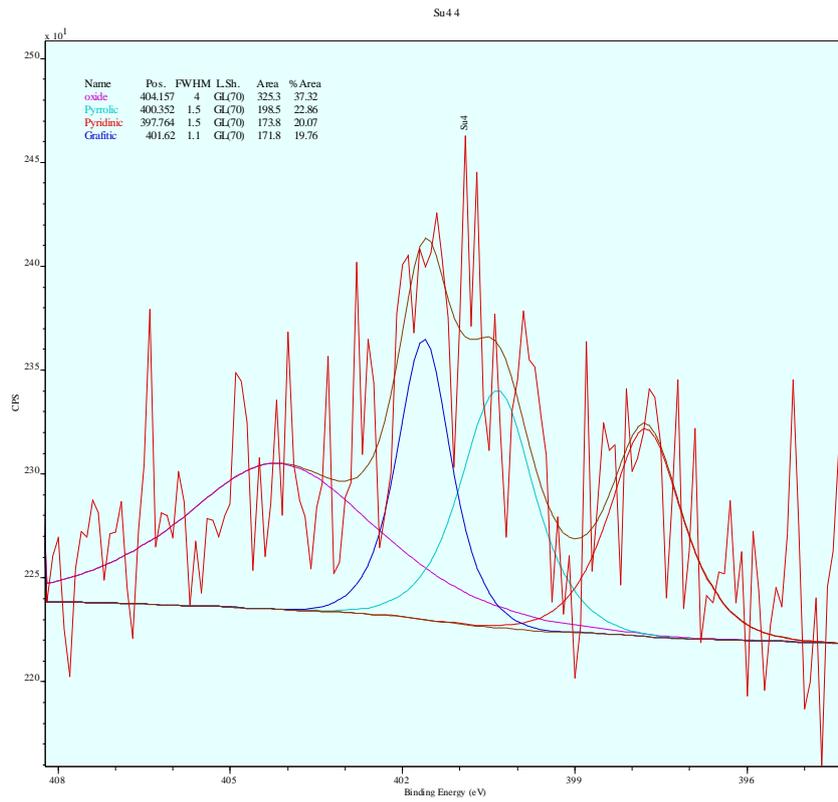


Figura III-15. Deconvolución pico N1s

N-CXG-R/U=0,75-pH=8-*in situ*

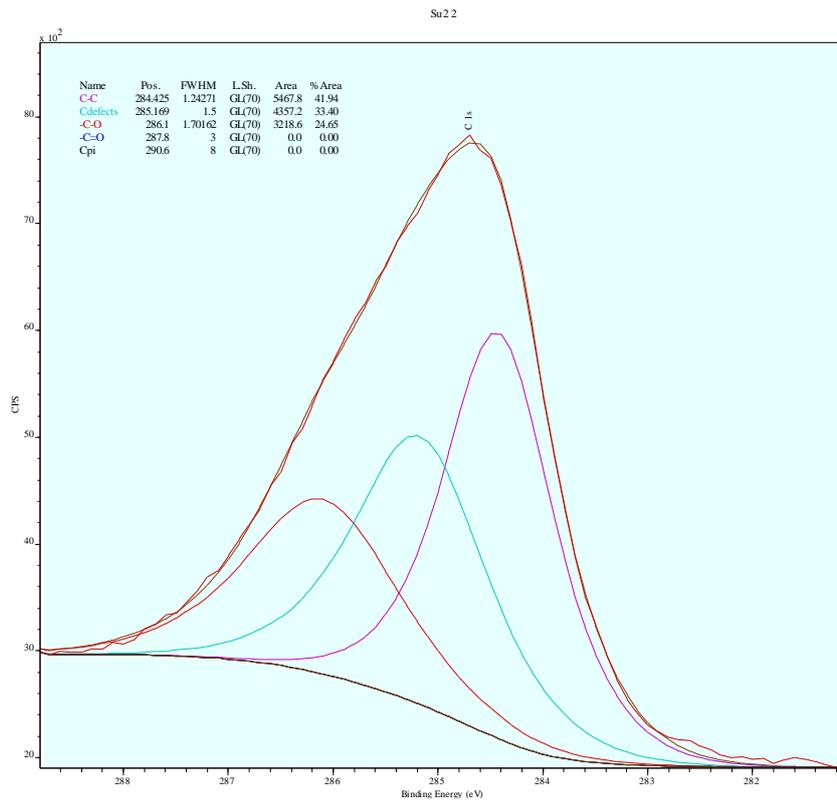


Figura III-16. Deconvolución pico C1s

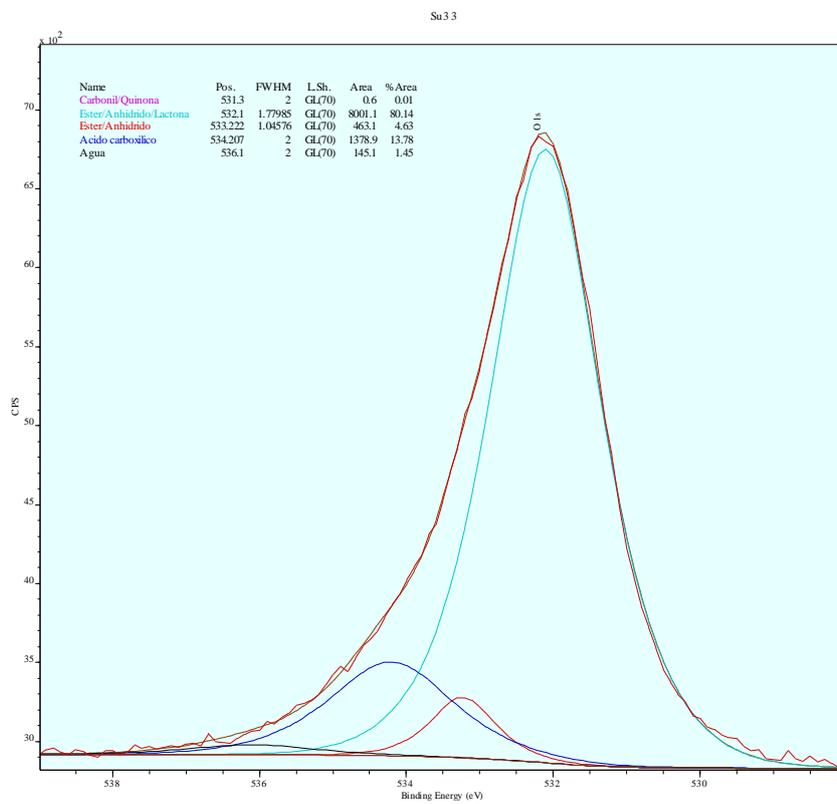


Figura III-17. Deconvolución pico O1s

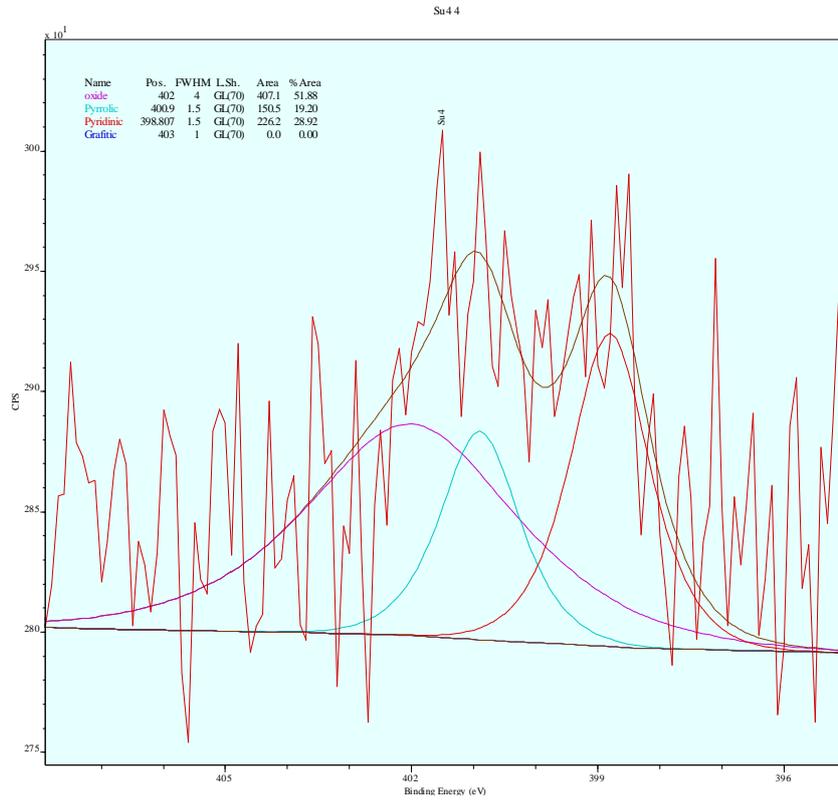


Figura III-18. Deconvolución pico N1s

N-CNF

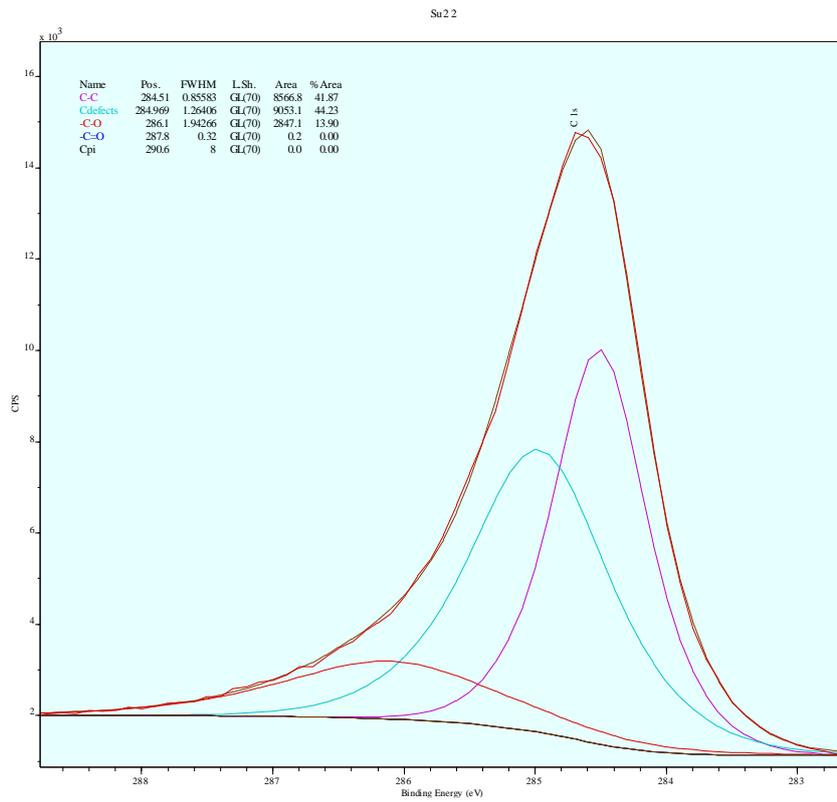


Figura III-19. Deconvolución pico C1s

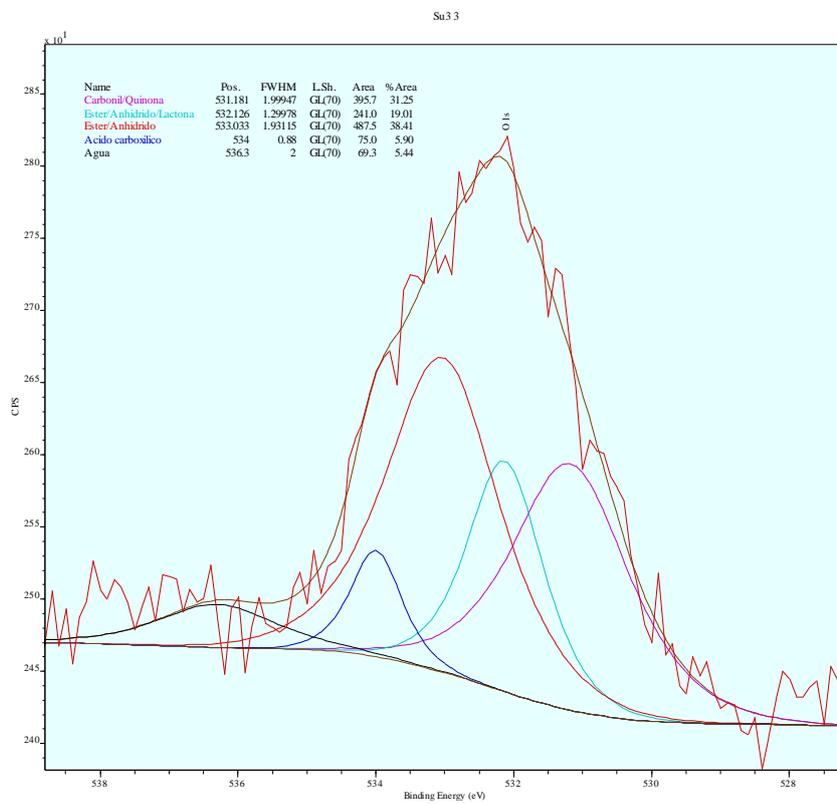


Figura III-20. Deconvolución pico O1s

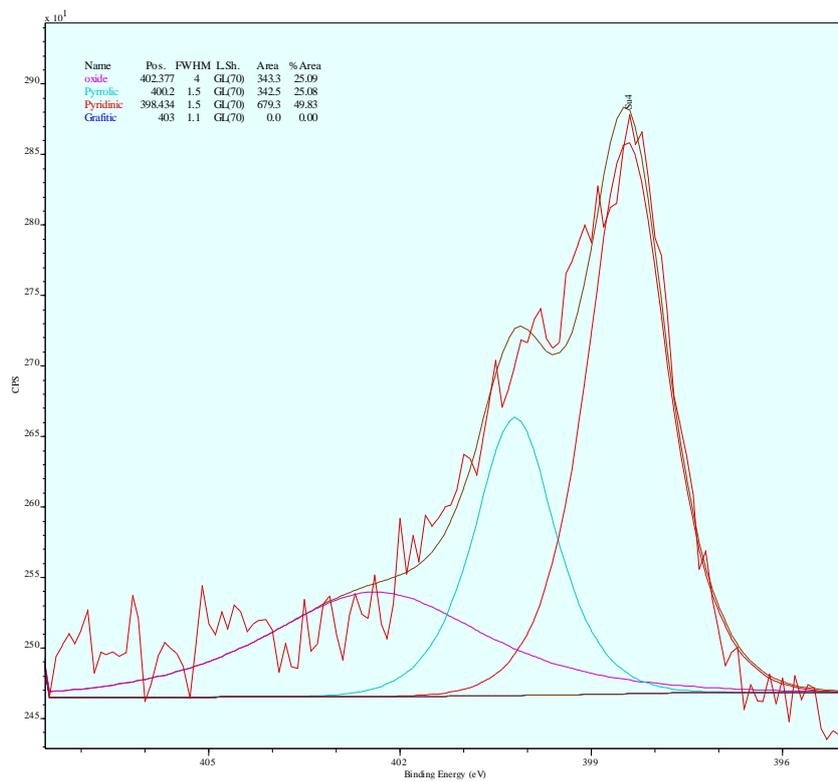


Figura III-21. Deconvolución pico N1s

Anexo IV: Deconvolución TGA

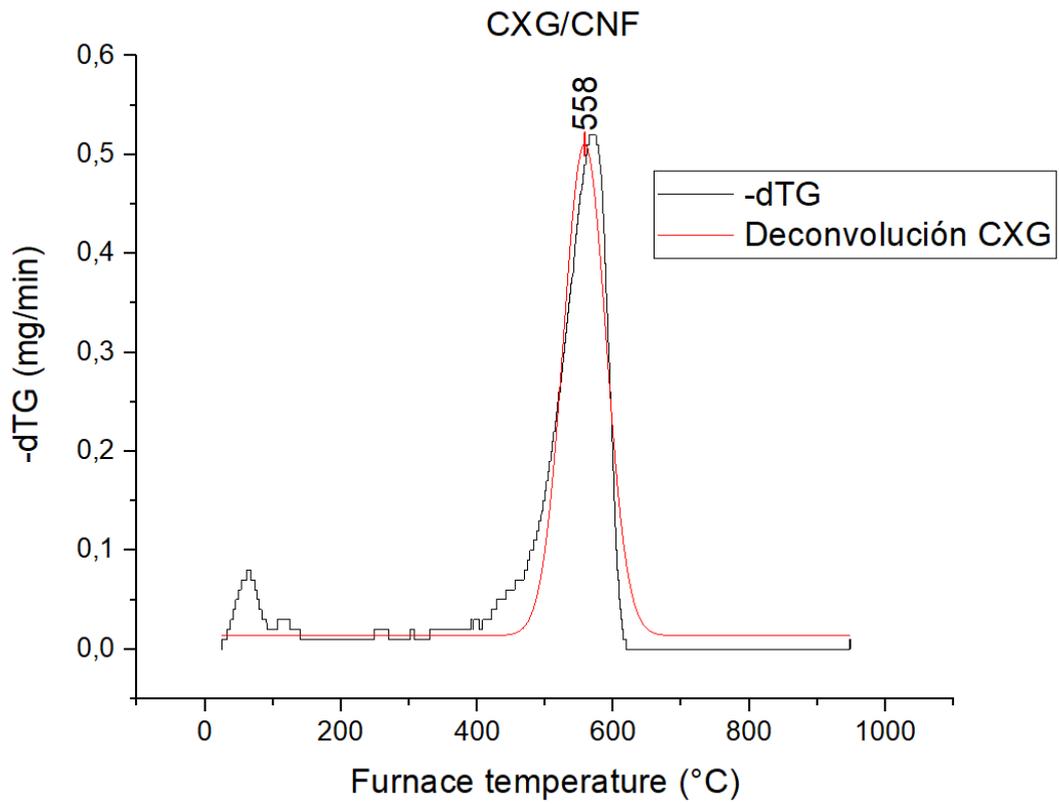


Figura IV-1. Deconvolución CXG/CNF

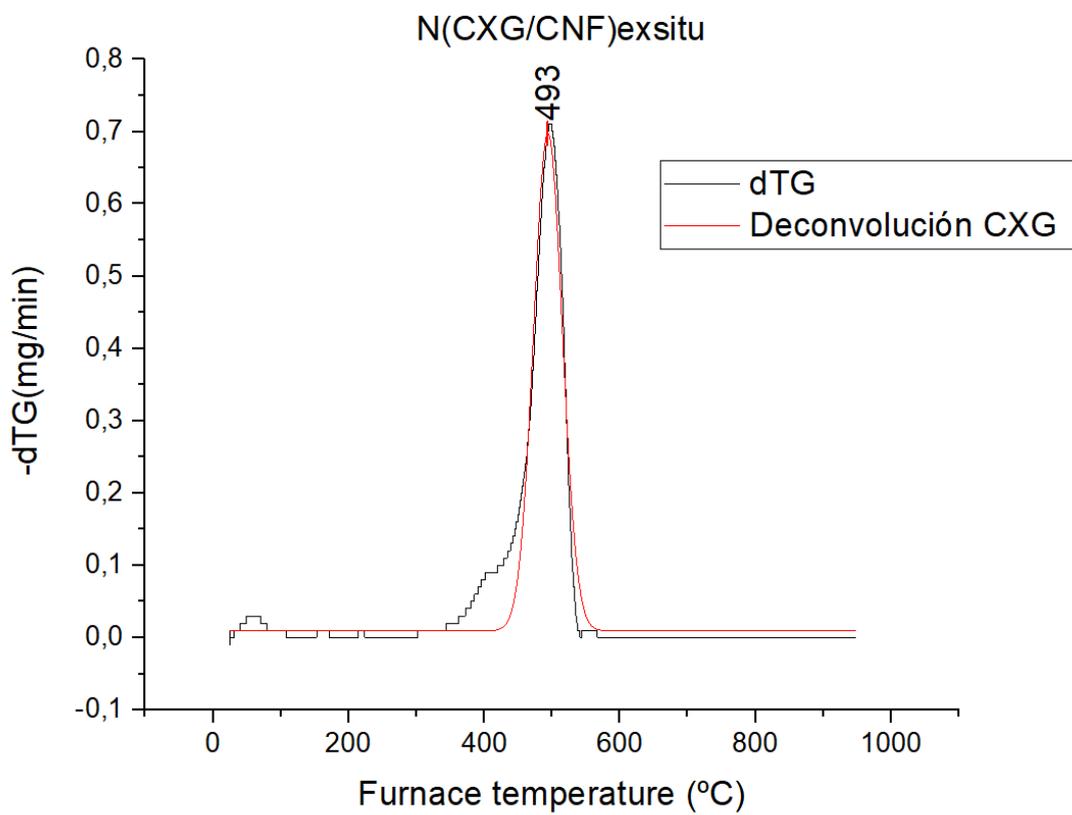


Figura IV-2. Deconvolución N(CXG/CNF)ex situ

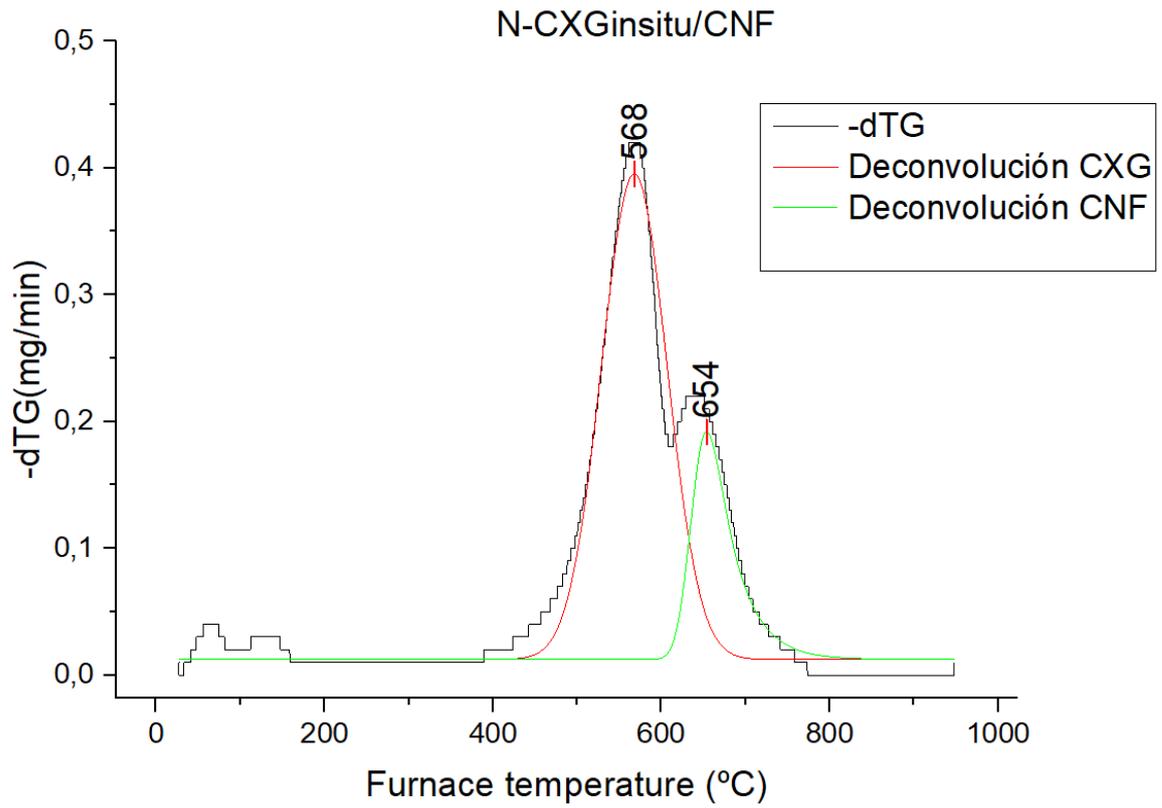


Figura IV-3. Deconvolución N-CXG *in situ*/CNF

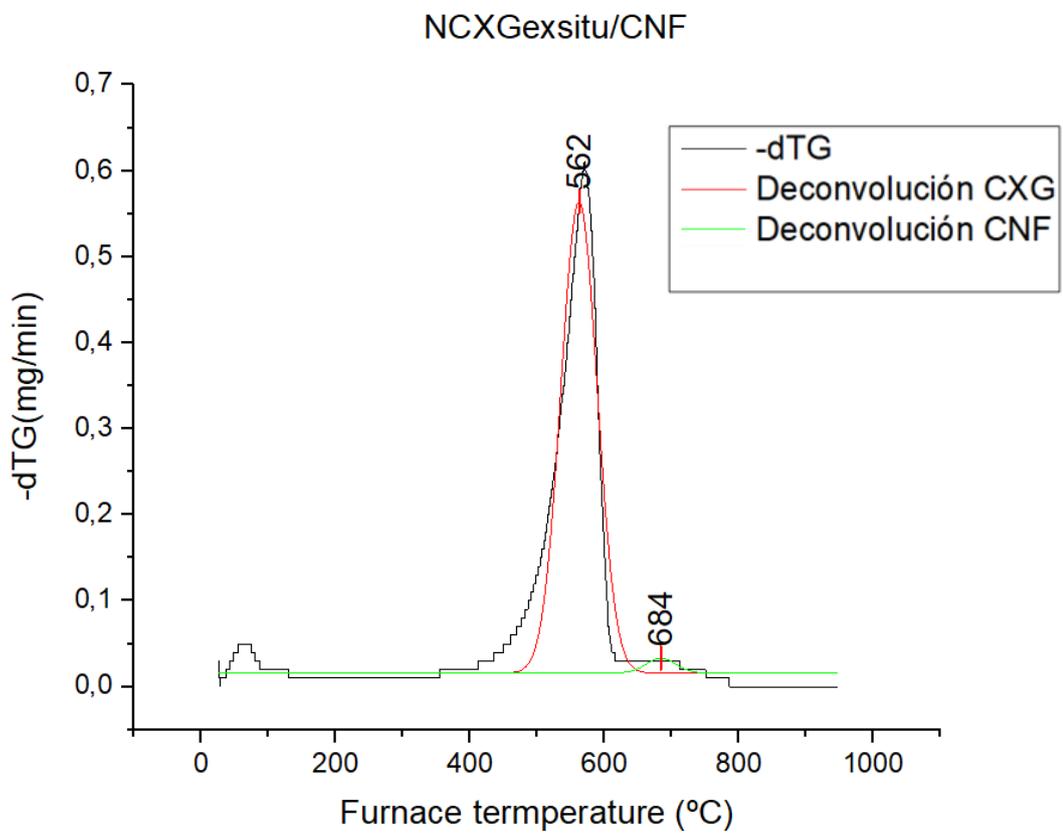


Figura IV-4. Deconvolución N-CXG *ex situ*/CNF