

David Sebastián del Río

Estructura y propiedades de las
nanofibras de carbono. Aplicación
como soporte de
electrocatalizadores

Departamento

Ingeniería Química y Tecnologías del Medio
Ambiente

Director/es

Lázaro Elorri, María Jesús
Moliner Álvarez, Rafael

<http://zaguan.unizar.es/collection/Tesis>



Universidad
Zaragoza

Tesis Doctoral

ESTRUCTURA Y PROPIEDADES DE LAS NANOFIBRAS DE
CARBONO. APLICACIÓN COMO SOPORTE DE
ELECTROCATALIZADORES

Autor

David Sebastián del Río

Director/es

Lázaro Elorri, María Jesús
Moliner Álvarez, Rafael

UNIVERSIDAD DE ZARAGOZA

Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente

2011

UNIVERSIDAD DE ZARAGOZA
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA Y
TECNOLOGÍAS DEL MEDIO AMBIENTE

CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS
INSTITUTO DE CARBOQUÍMICA



**ESTRUCTURA Y PROPIEDADES DE LAS
NANOFIBRAS DE CARBONO.
APLICACIÓN COMO SOPORTE DE
ELECTROCATALIZADORES**

TESIS DOCTORAL

DAVID SEBASTIÁN DEL RÍO

2011

Instituto de Carboquímica (CSIC)
Miguel Luesma Castán 4
50018 Zaragoza (Spain)
Tel: (+34) 976733977
Fax: (+34) 976733318

UNIVERSIDAD DE ZARAGOZA
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA Y
TECNOLOGÍAS DEL MEDIO AMBIENTE

CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS
INSTITUTO DE CARBOQUÍMICA



**ESTRUCTURA Y PROPIEDADES DE LAS
NANOFIBRAS DE CARBONO.
APLICACIÓN COMO SOPORTE DE
ELECTROCATALIZADORES**

MEMORIA

Presentada en el Departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medioambiente de la Universidad de Zaragoza, para optar al grado de Doctor en Ingeniería Química, por David Sebastián del Río.

Zaragoza, a 28 de abril de 2011

Los doctores **D. Rafael Moliner Álvarez** y **Dña. María Jesús Lázaro Elorri**, Profesor de Investigación e Investigadora Científica, respectivamente, del Instituto de Carboquímica del Consejo Superior de Investigaciones Científicas

CERTIFICAN:

Que la presente memoria titulada

“ESTRUCTURA Y PROPIEDADES DE LAS NANOFIBRAS DE CARBONO. APLICACIÓN COMO SOPORTE DE ELECTROCATALIZADORES”

corresponde al trabajo realizado por el ingeniero químico D. David Sebastián del Río en el citado centro, de acuerdo al Proyecto de Tesis aprobado por el Dpto. de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente de la Universidad de Zaragoza con fecha 10/06/2010, y autorizan su presentación para optar al grado de doctor en ingeniería química.

Y para que así conste, firman este certificado en Zaragoza, a 20 de abril de 2011

Fdo.: Dr. D. Rafael Moliner Álvarez Fdo.: Dra. Dña. M^a Jesús Lázaro Elorri

El doctor **D. Francisco Javier Herguido Huerta**, Catedrático del Departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente de la Universidad de Zaragoza, y tutor de doctorado del ingeniero químico David Sebastián del Río

AUTORIZA:

La presentación de la Tesis Doctoral titulada

“ESTRUCTURA Y PROPIEDADES DE LAS NANOFIBRAS DE CARBONO.
APLICACIÓN COMO SOPORTE DE ELECTROCATALIZADORES”

dirigida por los doctores D. Rafael Moliner Álvarez y Dña. María Jesús Lázaro Elorri.

Y para que conste a los efectos oportunos, expido el presente certificado en
Zaragoza, a 26 de abril de 2011



Departamento de Ingeniería
Química y Tecnologías
del Medio Ambiente
Universidad Zaragoza

Fdo.: Dr. D. Francisco Javier Herguido Huerta

La doctora **Dña. María Jesús Lázaro Elorri**, Directora del Instituto de Carboquímica del Consejo Superior de Investigaciones Científicas

CERTIFICA:

Que el trabajo correspondiente a la presente memoria titulada

“ESTRUCTURA Y PROPIEDADES DE LAS NANOFIBRAS DE CARBONO. APLICACIÓN COMO SOPORTE DE ELECTROCATALIZADORES”

ha sido realizado en dicho instituto por D. David Sebastián del Río bajo la dirección de los doctores D. Rafael Moliner Álvarez y Dña. María Jesús Lázaro Elorri para optar al grado de doctor en ingeniería química.

Y para que así conste, firmo este certificado en Zaragoza, a 20 de abril de 2011



María Jesús Lázaro
Fdo.: Dra. Dña. M^a Jesús Lázaro Elorri

“Aquel que duda y no investiga,
se torna no sólo infeliz,
sino también injusto”

« Ainsi celui qui doute et qui ne cherche
pas est tout ensemble et bien injuste,
et bien malheureux »

Blaise Pascal

“Si supiéramos lo que estábamos haciendo,
no se llamaría investigación”

“If we knew what we were doing,
it wouldn't be called research”

Albert Einstein

*A la memoria de mi madre,
responsable de mi manera de pensar,
cuya sonrisa viaja frecuentemente
entre mis mejores recuerdos,
llenándome al mismo tiempo
de un enérgico optimismo y,
lamentablemente,
de una profunda tristeza.*



“Todo tiene solución en esta vida, excepto la muerte”

*A mi padre,
por ser como eres y por hacer
que yo sea como soy.
Espero que sigas siendo así.*

Agradecimientos:

En primer lugar me gustaría expresar mi más sincero agradecimiento a los Dres. Rafael Moliner y M^a Jesús Lázaro, directores de esta tesis, por darme la oportunidad de trabajar en el Instituto de Carboquímica, por su asesoramiento, confianza y apoyo durante todos estos años, y no sólo en el ámbito meramente profesional.

A los directores del instituto durante este periodo, la Dra. M^a Teresa Martínez, el Dr. Juan Adánez y la Dra. M^a Jesús Lázaro, por permitirme realizar los estudios de doctorado en las instalaciones del centro.

A todos los compañeros del grupo de Conversión de Combustibles, los que continúan, los que han ido llegando y los que se han ido, con los que he tenido la oportunidad de trabajar y aprender. Cinco años dan para el paso de muchas personas por el laboratorio 3 entre becarios, técnicos y proyectandos. Mención con especial cariño merecen mis compañeras del café y comida diarios, por los buenos momentos, no sólo a un lado de las paredes del instituto.

A todo el personal del Instituto de Carboquímica, a todos los niveles, sin cuya mayor o menor participación no hubiera sido posible nada de esto, desde administración, compañeros de despacho y hasta mantenimiento, todos ellos.

A todos los componentes del grupo de Ciencia Superficial y Electroquímica de la Universidad de La Laguna por hacerme sentir como en familia. A la Dra. Elena Pastor por permitirme realizar una estancia que, a pesar de los inconvenientes ajenos a la misma, fue muy gratificante y fructífera en mi formación electroquímica, por su apoyo y enseñanzas. A Juan Carlos, "el dictador" (ya sabes que es broma), por sus clases magistrales, su paciencia y amistad, quien me inició en el mundo de la electroquímica. A Jonathan por su afecto y resultar ser un gran compañero de piso.

A los compañeros del Istituto di Tecnologie Avanzate per l'Energia de Messina. Desidero ringraziare Enzo Baglio ed Antonino Aricò per avermi permesso di svolgere non uno, ma bensì stage a Messina ed in particolare modo per tutto quello che mi hanno insegnato sulle celle a combustibile, catalizzatori e metodologia di lavoro. Un ringraziamento speciale per Sandro, con il quale non ho avuto soltanto l'opportunità di lavorare, ma anche di conoscere al di fuori dell'istituto. Non vorrei finire senza ringraziare tutti i colleghi del CNR con un grazie particolare a: Alessandra, Laura, Monica, Stefania, Enzo, Francesco, Giovanni, Giorgio, Massimo e Ruben.

A todos los estudiantes de ingeniería que, en su último año de carrera, han tenido el infortunio de caer en mis manos, de los que también he aprendido mucho (espero que ellos también, aunque sea un poco): Rafa, Rosa, Pili, Alberto, Marta, Eloy y Andrés.

A las personas que han intervenido en mi formación en el plano educativo, que son parte de esta tesis de uno u otro modo, en especial a aquellos profesores que han marcado y guiado mi destino: en el colegio, Teresa Villanueva y Lino de Miguel, en el instituto, José Antonio Yubero y Pilar Domingo y, ya en la universidad, Javier Herguido. Es obvio que muchos nombres quedan fuera, pero no por ello dejo de agradecerse.

A mis amigos de la universidad, por darme tantos y tan buenos momentos que guardaré siempre entre mis mejores recuerdos, y con los que pienso seguir teniéndolos. En especial a Alejandro, Juan, Víctor, Esteban e Irene, por su peculiar humor, apoyo, risas y más risas, haciendo de mi vida un sitio mucho más confortable. Aquí tenéis, por fin, el trabajo sobre zeolitas (según vosotros) que tanto ansiabais. A María y a Teresa, compañeras de andanzas en este mundo laboral que acompaña (por fortuna) a la finalización de la carrera, por esas reuniones demasiado infrecuentes.

A mis amigos fuera de la universidad, por estar ahí cuando lo he necesitado, en los momentos más duros y también en los más felices de estos últimos años. Seguramente dejaría algún nombre sin poner, vosotros ya sabéis quiénes sois.

A toda mi familia, en esta época tan amarga que, desgraciadamente, nos ha tocado vivir, a mis abuelos por su cariño y apoyo, y a mis tíos, en especial a aquellos que he sentido más cercanos a lo largo de toda mi vida. Lógicamente a mis padres, a quienes van dirigidas sendas dedicatorias por separado, pero que cobran sentido completo cuando se consideran en conjunto. A todos ellos gracias por ser uno de mis puntales durante todos estos años. La muerte no nos roba a los seres que amamos, sino que nos los inmortaliza en el recuerdo.

Por supuesto a Cinthia. No cabe ni aquí, ni en un largo número de páginas, lo que te debo, de lo que estaré eterna y profundamente agradecido. Me has demostrado que la vida puede ser maravillosa (Andrés Montes dixit), y espero poder ser capaz de devolverte esa misma sensación. Sencillamente: Contigo.

Al CSIC por la concesión de mi beca predoctoral del programa I3P, y al MICINN, al MEC y a la DGA por la financiación de los diversos proyectos que han sustentado económicamente el trabajo de esta tesis (de referencias NAN2004-09333-C05-01, PM/0422007 y MAT2008-06631-C03-01).

ÍNDICE

	Página
Índice	i
Resumen	vii
Abstract.....	ix

Capítulo I: Introducción general y objetivos 1

I.1. NANOFIBRAS DE CARBONO	3
I.1.1. Descripción	3
I.1.2. Síntesis de nanofibras de carbono	5
I.1.3. Propiedades de las nanofibras de carbono	8
I.1.4. Nanofibras de carbono como soporte de catalizadores	11
I.2. PILAS DE COMBUSTIBLE Y APLICACIÓN DE LAS NANOFIBRAS DE CARBONO.....	14
I.2.1. Pilas de combustible de electrolito polimérico	14
I.2.2. Nanofibras de carbono como soporte de electrocatalizadores	20
I.3. OBJETIVOS.....	23
Referencias bibliográficas.....	24

Capítulo II: Metodología experimental 33

II.1. MÉTODOS DE SÍNTESIS Y TRATAMIENTO DE MATERIALES.....	35
II.1.1. Crecimiento de nanofibras de carbono.....	35
II.1.1.1. <i>Catalizador de crecimiento de nanofibras de carbono</i>	35
II.1.1.2. <i>Proceso de crecimiento de nanofibras de carbono</i>	36
II.1.2. Tratamientos de funcionalización y activación	38
II.1.2.1. <i>Funcionalización de nanofibras de carbono</i>	38
II.1.2.2. <i>Activación de nanofibras de carbono</i>	39
II.1.3. Síntesis y deposición de partículas metálicas sobre las CNF	41
II.2. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN FÍSICO-QUÍMICA	46
II.2.1. Microscopía electrónica de barrido y de transmisión	46
II.2.2. Difracción de rayos X.....	48
II.2.3. Espectroscopía Raman	50
II.2.4. Técnicas de reacción a temperatura programada y análisis termogravimétrico	51
II.2.5. Fisisorción de nitrógeno.....	53

II.2.6. Espectroscopía de energía dispersiva de rayos X	54
II.2.7. Conductividad electrónica.....	55
II.3. CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA	58
II.3.1. Dispositivos y configuraciones utilizadas	58
II.3.2. Técnicas electroquímicas utilizadas para la evaluación de la actividad catalítica ...	60
II.3.3. Técnicas de degradación acelerada.....	66
II.3.4. Ensayos en monocelda de metanol directo.....	66
Referencias bibliográficas.....	68

Capítulo III: Estructura y propiedades de las nanofibras de carbono: efecto de las condiciones de síntesis 73

III.1. INTRODUCCIÓN	75
III.2. EFECTO DE LA TEMPERATURA DE SÍNTESIS.....	78
III.2.1. Proceso de crecimiento de nanofibras de carbono	78
III.2.2. Morfología y estructura de las nanofibras de carbono	81
<i>III.2.2.1. Microscopía electrónica</i>	<i>81</i>
<i>III.2.2.2. Difracción de rayos X, espectroscopía Raman y análisis termogravimétrico.....</i>	<i>86</i>
III.2.3. Estructura porosa de las nanofibras de carbono.....	91
III.2.4. Conductividad electrónica.....	93
<i>III.2.4.1. Optimización de las condiciones de determinación de la conductividad eléctrica</i>	<i>94</i>
<i>III.2.4.2. Efecto de la temperatura de síntesis sobre la conductividad eléctrica de CNF</i>	<i>97</i>
III.3. EFECTO DE LA COMPOSICIÓN DEL GAS: MEZCLAS METANO/HIDRÓGENO	102
III.3.1. Proceso de crecimiento de nanofibras de carbono	102
III.3.2. Morfología y estructura de las nanofibras de carbono	104
III.3.3. Estructura porosa de las nanofibras de carbono.....	108
III.3.4. Conductividad electrónica.....	109
III.4. EFECTO DE OTROS PARÁMETROS: VELOCIDAD ESPACIAL Y CONCENTRACIÓN DE CH ₄	113
III.4.1. Proceso de crecimiento de nanofibras de carbono	113
III.4.2. Influencia de las condiciones de reacción sobre las características de CNF.....	115
III.4.3. Efecto de la velocidad espacial	117
III.5. CONCLUSIONES	121
Referencias bibliográficas.....	123

Capítulo IV: Funcionalización y activación de nanofibras de carbono..... 127

IV.1. INTRODUCCIÓN.....	129
IV.2. FUNCIONALIZACIÓN DE NANOFIBRAS DE CARBONO	132
IV.2.1. Química superficial.....	132
IV.2.2. Efecto de la oxidación sobre la estructura y la porosidad.....	137
IV.2.2.1. Morfología de las nanofibras funcionalizadas	137
IV.2.2.2. Estructura cristalina de las nanofibras funcionalizadas	139
IV.2.2.3. Propiedades texturales de las nanofibras funcionalizadas	143
IV.2.3. Efecto de la funcionalización sobre la conductividad eléctrica	145
IV.3. ACTIVACIÓN DE NANOFIBRAS DE CARBONO	151
IV.3.1. Porosidad de las nanofibras de carbono activadas	151
IV.3.2. Efecto de la activación sobre la estructura cristalina y morfología	153
IV.3.3. Efecto de la activación sobre la conductividad eléctrica.....	156
IV.4. CONCLUSIONES.....	159
Referencias bibliográficas.....	161

Capítulo V: Nanofibras de carbono como soporte de electrocatalizadores anódicos de DAFC/PEMFC 163

V.1. INTRODUCCIÓN.....	165
V.2. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN FÍSICO-QUÍMICA DE ELECTROCATALIZADORES	168
V.2.1. Electrocatalizadores de platino soportado en nanofibras de carbono	168
V.2.1.1. Catalizadores de Pt/CNF preparados por impregnación	169
V.2.1.2. Catalizadores de Pt/CNF preparados por microemulsión.....	173
V.2.2. Electrocatalizadores de platino-rutenio soportado en nanofibras de carbono.....	179
V.2.2.1. Electrocatalizadores comerciales y electrocatalizadores soportados en materiales de carbono comerciales.....	184
V.3. CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA DE LOS ELECTROCATALIZADORES	189
V.3.1. Oxidación de monóxido de carbono.....	189
V.3.1.1. Catalizadores de Pt/CNF.....	191
V.3.1.2. Catalizadores de PtRu/CNF.....	196
V.3.2. Oxidación de metanol.....	200
V.3.2.1. Actividad de los catalizadores de Pt/CNF.....	200
V.3.2.2. Actividad de los catalizadores de PtRu/CNF.....	203

V.3.2.3. Análisis comparativo y estabilidad.....	205
V.3.3. Oxidación de etanol.....	208
V.4. CONCLUSIONES.....	212
Referencias bibliográficas.....	215

Capítulo VI: Nanofibras de carbono como soporte de electrocatalizadores catódicos de DMFC/PEMFC..... 221

VI.1. INTRODUCCIÓN.....	223
VI.2. ANÁLISIS DE LA ACTIVIDAD HACIA LA REDUCCIÓN DE OXÍGENO EN SEMICELDA	227
VI.2.1. Electrocatalizadores de platino soportado en nanofibras de carbono	227
VI.2.1.1. Influencia del sistema y las condiciones de caracterización electroquímica en la determinación de la actividad hacia ORR.....	228
VI.2.1.2. Efecto del método de síntesis del catalizador en la actividad catalítica	232
VI.2.1.3. Efecto de las propiedades de las nanofibras de carbono en la actividad	234
VI.2.2. Comparativa entre catalizadores soportados en CNF y materiales comerciales	240
VI.3. ANÁLISIS DE LA ACTIVIDAD HACIA LA REDUCCIÓN DE OXÍGENO EN MONOCELDA DE METANOL DIRECTO.....	244
VI.4. CONCLUSIONES.....	248
Referencias bibliográficas.....	249

Capítulo VII: Durabilidad de electrocatalizadores soportados sobre nanofibras de carbono 253

VII.1. INTRODUCCIÓN.....	255
VII.2. ENSAYOS DE DEGRADACIÓN ACELERADA.....	257
VII.2.1. Ciclado continuo de potencial	257
VII.2.1.1. Catalizadores soportados sobre nanofibras de carbono.....	257
VII.2.1.2. Comparación con materiales comerciales	263
VII.2.2. Corrosión del soporte carbonoso	265
VII.2.2.1. Degradación del soporte sin platino	265
VII.2.2.2. Degradación del soporte con platino.....	267
VII.2.2.3. Comparación de nanofibras de carbono con negro de carbono comercial	270
VII.3. CONCLUSIONES.....	272
Referencias bibliográficas.....	274

Conclusiones generales..... 277

Summary..... 283

S.1. INTRODUCTION.....	285
S.1.1. Carbon nanofibers.....	285
S.1.2. Polymer electrolyte fuel cells.....	287
S.1.3. Objectives.....	289
S.2. SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF CARBON NANOFIBERS	290
S.2.1. Carbon nanofiber synthesis.....	290
S.2.2. Carbon nanofiber crystalline and porous structure	291
S.2.3. Carbon nanofiber electronic conductivity	294
S.3. FUNCTIONALZIATION AND ACTIVATION OF CARBON NANOFIBERS	298
S.3.1. Functionalization of carbon nanofibers.....	298
S.3.2. Activation of carbon nanofibers.....	302
S.4. CNF-SUPPORTED ELECTROCATALYSTS.....	304
S.4.1. Synthesis of CNF-supported platinum and platinum ruthenium catalysts.....	304
S.5. CNF-SUPPORTED ELECTROCATALYSTS FOR THE ANODE	307
S.5.1. Electro-oxidation of carbon monoxide and electrochemical surface area.....	307
S.5.2. Electro-oxidation of methanol.....	309
S.5.3. Electro-oxidation of ethanol.....	312
S.6. CNF-SUPPORTED ELECTROCATALYSTS FOR THE CATHODE....	314
S.7. DURABILITY OF CNF-SUPPORTED ELECTROCATALYSTS.....	317
S.8. CONCLUSIONS	320
References	323
Índice de figuras	329
Índice de tablas.....	339
Listado completo de referencias bibliográficas	343
Anexos.....	363

RESUMEN

Las nanofibras de carbono (CNF) son un tipo de material sintético de carbono nanoestructurado, de naturaleza similar al grafito, con ventajosas propiedades para diversos campos de aplicación como la catálisis o los materiales compuestos. Las CNF pueden producirse mediante la descomposición catalítica de un gas portador de átomos de carbono (como metano o etileno) en metales de transición (como níquel, cobalto o hierro).

El trabajo presentado en esta memoria aborda el estudio de la influencia de condiciones de síntesis como la temperatura, la composición del gas y la velocidad espacial sobre la morfología de los nanofilamentos, su estructura cristalina, grado de ordenamiento, porosidad y conductividad electrónica, permitiendo favorecer uno u otro grupo de propiedades (p.e. porosidad o cristalinidad), pero no todas ellas conjuntamente.

Se ha llevado a cabo el tratamiento químico de las CNF con objeto de aumentar la cantidad de grupos oxigenados superficiales o incrementar el área superficial específica. La funcionalización con ácidos fuertes es efectiva para generar grupos superficiales oxigenados que, bajo ciertas condiciones, pueden resultar de utilidad práctica. En cambio la activación química de CNF no conlleva ventajas significativas en cuanto a cambios de la porosidad.

El estudio se centra posteriormente en el uso de las CNF como soporte de electrocatalizadores para pilas de combustible. Este tipo de dispositivos convierten eficientemente la energía química de un combustible directamente en energía eléctrica, por lo que la investigación les ha prestado un creciente interés. Los electrocatalizadores, basados en platino soportado en carbono, son los responsables de dicha conversión.

El uso de las nanofibras como soporte electrocatalítico resulta ventajoso en varios aspectos, mejorando la difusión de reactivos y productos, contribuyendo al aumento de la conductividad electrónica e incrementando la interacción metal-soporte. En este trabajo se ha investigado el efecto de las CNF como soporte de Pt y PtRu en su actividad electrocatalítica. Las propiedades del soporte condicionan notablemente la actividad del catalizador, siendo necesario un compromiso entre el grado de ordenamiento del carbono y su estructura porosa. Además, la funcionalización de las CNF permite aumentar ligeramente la actividad electrocatalítica. Finalmente los catalizadores se han sometido a procesos de degradación acelerada, observándose cómo también las propiedades de las CNF influyen en la resistencia a la degradación.

ABSTRACT

Carbon nanofibers (CNF) are a synthetic graphite-like nanostructured carbon material, with advantageous properties for several application fields such as catalysis or composites. CNF can be produced by means of catalytic decomposition of a carbon containing gas (such as methane or ethylene) over transition metals (like nickel, cobalt or iron).

This work deals with the study of the influence of some synthesis conditions, i.e. temperature, gas composition and space velocity, on the nanofilaments morphology, their crystalline structure, ordering degree, porosity and electronic conductivity, which enables favoring either a certain group of properties or the other (e.g. porosity or crystallinity), but not all of them jointly.

Carbon nanofiber treatments have been carried out with the aim of increasing the amount of surface oxygen groups or of developing a higher specific surface area. The functionalization with strong acids is effective to generate oxygen surface groups that, under certain conditions, can be useful in practical purposes. However, chemical activation of CNF does not entail significant advantages regarding the development of porosity.

Subsequently, the study focuses on the use of CNF as electrocatalyst support for fuel cells. These kinds of devices directly and efficiently convert the chemical energy of a fuel to electrical energy, which has caused an increasing interest in research and development. The electrocatalysts, based on platinum supported on carbon, are responsible of this energy conversion electrochemical process.

The use of nanofibers as electrocatalytic support is advantageous in several aspects, improving the diffusion of reactants and products, contributing to the increase of the electronic conductivity and enhancing the metal-support interaction. In this work, the effect of CNF as support for Pt and PtRu on the electrocatalytic activity has been investigated. The support properties seriously determine the catalyst activity, finding that a compromise between the carbon ordering degree and the porous structure is necessary. Besides, the functionalization of CNF allows a slight increase in the activity. Finally, the CNF-supported catalysts have been submitted to accelerated corrosion processes, concluding that CNF properties also influence the catalyst resistance to degradation.

INTRODUCCIÓN GENERAL Y OBJETIVOS

El presente capítulo de introducción general comienza con una descripción de las nanofibras de carbono, los estudios llevados a cabo en su caracterización y sus propiedades más importantes, especialmente sobre el estado de la cuestión en este campo. Seguidamente se describen las investigaciones realizadas en su aplicación como soporte catalítico en distintos procesos de conversión química.

La segunda parte centra la atención en las pilas de combustible, los avances tecnológicos conseguidos y la posibilidad de mejorar sus prestaciones utilizando materiales novedosos como las nanofibras de carbono. Para ello se repasa el estado del arte en la aplicación de dichos materiales como soporte de electrocatalizadores para pilas de combustible.

El capítulo finaliza con la descripción de los objetivos propuestos en esta tesis doctoral.

I.1. NANOFIBRAS DE CARBONO

I.1.1. Descripción

Las nanofibras de carbono (CNF) son un material filamentoso compuesto principalmente por carbono de naturaleza grafitica, cuyas láminas grafénicas forman fibras de diámetros entre 3 y 100 nm y longitudes entre varios cientos de nanómetros y micras, en ocasiones presentando un hueco en su interior (tubular). Los grafenos se disponen formando un determinado ángulo respecto al eje de las fibras, lo que las clasifica en tres tipos, fundamentalmente (figura I.1): *platelet* o perpendiculares, *fishbone* o inclinadas y *parallel* o paralelas [Rodríguez, 1995]. Además del crecimiento unidireccional (el más común), se han descrito en la bibliografía morfologías variadas como la tipo “octopus”, en la que varias fibras crecen a partir de un mismo núcleo, o la tipo “espiral”, en la cual el eje de la fibra se desarrolla formando una hélice [Baker, 1989; Rodríguez 1993].

Las CNF combinan una serie de características, derivadas de su estructura y composición, que difícilmente pueden encontrarse en otros materiales, lo que las hace un material prometedor para su explotación en un cierto número de áreas. Cabe destacar tanto su porosidad, en el rango de los macro y mesoporos, como su estructura cristalina, que las dota de una elevada conductividad eléctrica y térmica, además de una elevada resistencia química [Rodríguez, 1993].

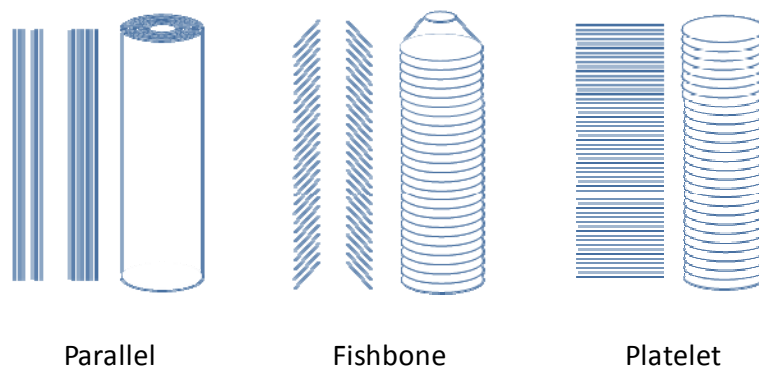


Figura I.1. Simplificación de los tipos de CNF según la disposición de los planos grafénicos respecto al eje de crecimiento.

Aunque el interés despertado por este tipo de material es relativamente reciente, la historia de las CNF tiene más de cien años. Ya en 1889 se publica una patente en la que se describe el crecimiento de filamentos de carbono, a partir de gases que contienen dicho elemento, utilizando un crisol metálico como catalizador [Hughes, 1889]. Durante los

siguientes noventa años, los estudios concernientes a este tipo de material se centran en inhibir su formación en numerosos procesos de conversión catalítica (Fischer-Tropsch, reformado de metano con vapor de agua, etc.), debido a que provocan la destrucción de la estructura microscópica de los catalizadores y el ataque y ruptura de las paredes de los reactores de dichos procesos.

En cambio, desde el descubrimiento del fullereno C_{60} en 1985 [Kroto, 1985], una de las formas alotrópicas del carbono (figura I.2), y la posterior identificación de Iijima de los nanotubos de carbono (CNTs) en 1991 [Iijima, 1991] en la síntesis por descarga de arco eléctrico del C_{60} , la investigación en nanoestructuras carbonosas ha despertado un interés creciente debido a sus propiedades únicas y su flexibilidad en cuanto a la adaptación de dichas propiedades para una aplicación concreta. Se observó entonces que los fullerenos, los CNT y las CNF conocidas con anterioridad tenían características en común, lo cual abrió enormemente el campo de conocimiento y de potenciales aplicaciones.

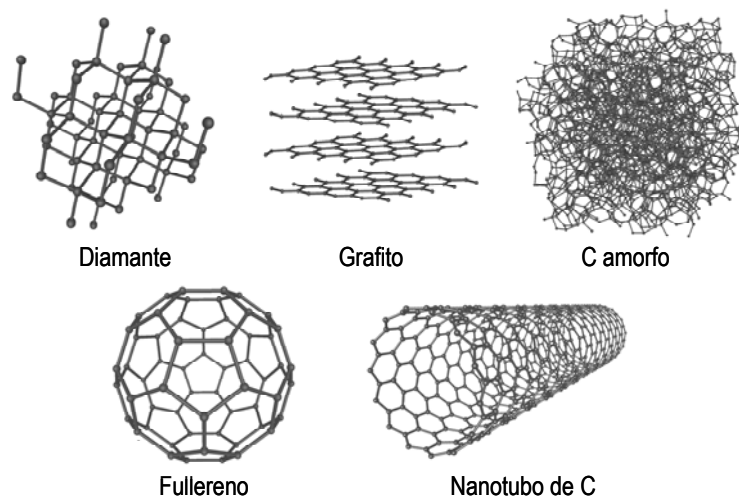


Figura I.2. Algunas formas alotrópicas del carbono.

Es necesario clarificar aquí la diferencia entre CNF y CNT. El término “nanotubo de carbono” se refiere a una estructura en la que los planos basales del carbono se encuentran paralelos al eje del tubo, constituidos cada uno de ellos por una lámina grafénica enrollada sobre sí misma. En cambio el término “nanofibra de carbono” es un término más general que incluye otras orientaciones de los planos grafénicos, presenten o no un hueco en su interior. La diferenciación entre CNT y CNF de tipo “parallel” es complicada, debido a que, tienen estructuras semejantes al ser observadas por microscopía electrónica. Algunos autores, de hecho, consideran que los nanotubos de carbono son un

caso particular de nanofibras de carbono. Al no identificarse una diferenciación clara entre uno y otro término y no existir una definición de la IUPAC todavía, en numerosas ocasiones se confunden ambos materiales, llegando incluso a generar cierta controversia acerca del descubrimiento de los nanotubos de carbono [Boehm, 1997; Monthieux, 2006].

I.1.2. Síntesis de nanofibras de carbono

Existen distintos métodos para la producción de nanofilamentos de carbono, entre los que cabe destacar la descomposición catalítica de hidrocarburos. La ventaja del uso de catalizadores en este método de obtención de materiales carbonosos nanoestructurados, radica en la gran flexibilidad que ofrece el proceso para adecuar las propiedades físicas y químicas del material resultante a la aplicación particular que se desee. Desde un punto de vista aplicado, este método de síntesis resulta más prometedor que la descarga en arco eléctrico o la activación de grafito por vaporización con láser dada la mejor escalabilidad del proceso para obtener grandes cantidades de material.

En las últimas décadas se ha prestado una especial atención a las condiciones de reacción en la descomposición catalítica de hidrocarburos, con el objeto de aumentar el rendimiento y la estabilidad del proceso mediante la modificación de la composición del catalizador, de la tipología del reactor o de las condiciones de reacción como la temperatura o la composición del gas. Los esfuerzos se han centrado en comprender y optimizar la obtención de nanofilamentos de carbono, la producción de hidrógeno o ambos productos simultáneamente, dado el potencial del proceso para producir hidrógeno libre de CO₂ [Muradov, 2001; Suelves, 2005; Pinilla, 2008^a].

La reacción de descomposición que da lugar a la formación de nanofilamentos se produce sobre metales de transición como Fe, Ni, Co y algunas de sus aleaciones, aunque también se han estudiado Cr, V y Mo [De Jong, 2000]. La característica fundamental de dichos metales es su capacidad para disolver el carbono y/o formar carburos metálicos. Se han estudiado tanto en forma masiva, con tamaños de partícula alrededor de 100 nm, como soportados (p.e. sobre SiO₂, Al₂O₃, zeolitas, etc.), con tamaños entre 10 y 50 nm. Como fuente de átomos de carbono se han estudiado metano, monóxido de carbono, gas de síntesis, acetileno o etileno, a temperaturas entre 400 y 1100 °C.

La termodinámica del proceso de crecimiento de nanofibras se empezó a estudiar ya a finales de los años 70. Lo primero que sorprendió a los investigadores fue que,

aparentemente, la estabilidad termodinámica de las nanofibras de carbono es menor que la del grafito [De Bokx, 1985]. La figura I.3 muestra, a modo de ejemplo, la composición en equilibrio de la fase gas en la descomposición de metano a hidrógeno y carbono en forma de CNF (puntos discretos) o grafito (línea continua). De manera análoga sucede para la desproporción de monóxido de carbono. Claramente, para una composición CH_4/H_2 dada, la temperatura necesaria para hacer crecer CNF es mayor que la del equilibrio del grafito. La formación preferencial de CNF se explica mediante la formación de un carburo metálico sub-superficial que posteriormente se descompone en grafito y metal. En dicho proceso la precipitación de grafito a partir de un carburo metálico metaestable es crucial para el inicio del crecimiento de las nanofibras.

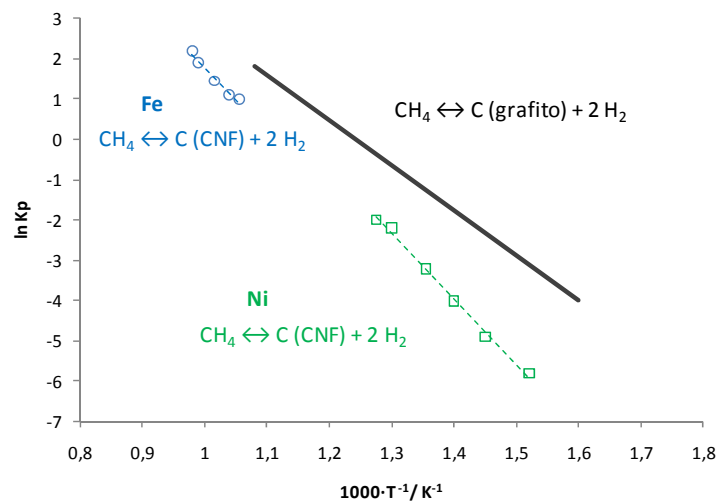


Figura I.3. Composición de la fase gas (hidrógeno/metano) en equilibrio con grafito (—), nanofibras de carbono (puntos: o: catalizador de Fe; □: catalizador de Ni) en función de la temperatura [Adaptado de De Jong, 2000].

El mecanismo de formación de nanofibras de carbono ha sido también objeto de cierta controversia, más concretamente acerca del estado activo del metal responsable del crecimiento [Kock, 1985; Alstrup, 1988, 1992 y 1993; Yang, 1989; Chitrapu, 1992]. Después de diversas propuestas en los últimos años, parece haber un cierto consenso en la sucesión de etapas que tienen lugar durante el crecimiento de CNF [Snoeck, 1997^a; Zavarukhin, 2004; Zhang, 2005], y cuyo esquema general se puede observar en la figura I.4.

En una primera etapa las moléculas del hidrocarburo (representado de forma general como C_aH_{2b}) se adsorben y descomponen en la superficie metálica libre del catalizador, rompiéndose los enlaces carbono-hidrógeno y carbono-carbono. Los átomos libres de hidrógeno se combinan y desorben como hidrógeno molecular.

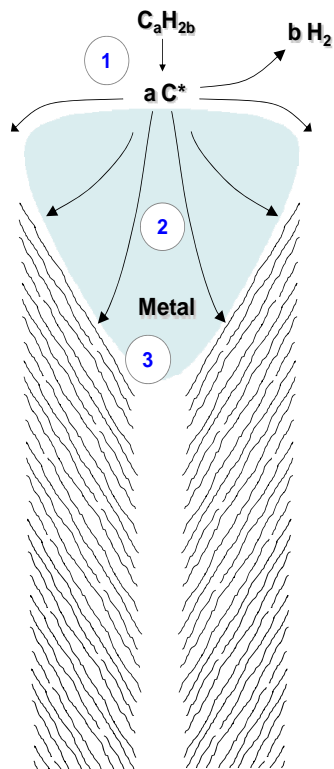


Figura I.4. Representación esquemática del crecimiento de CNF mediante descomposición catalítica sobre un catalizador metálico.

Los átomos de carbono se disuelven y difunden, en una segunda etapa, a través de la partícula metálica [Zhu, 2007^a], aunque tampoco se descarta una aportación de la difusión por la superficie del catalizador [Zhu, 2007^b]. Dicha difusión se produce desde la cara del lado gas hasta la cara donde se produce la precipitación. Los modelos propuestos más recientemente atribuyen la difusión a un gradiente de concentración de átomos de carbono.

Finalmente, el carbono precipita en forma de láminas gráficas que se disponen formando un determinado ángulo con el eje. La estructura superficial del metal juega un papel determinante en dicho proceso de crecimiento. En el caso del níquel, por ejemplo, las superficies Ni (110) y Ni (100) son mucho más activas en la disociación de metano que la superficie Ni (111), mientras que esta última es más activa que las anteriores en la precipitación del carbono [Yang, 1989; Avdeeva, 1996]. La utilización de microscopía electrónica de transmisión en atmósfera controlada ha permitido observar el proceso de crecimiento y la precipitación del carbono en la partícula metálica [Helveg, 2004].

Los catalizadores que mejor se comportan en el proceso son aquellos metales de transición capaces de formar carburos metaestables (Ni, Fe y Co), frente a aquellos que forman carburos muy estables (Mo) o aquellos que no forman carburos (Pt, Pd, Rh). Aunque se han estudiado metales como el Co [Jablonski, 1992], el Ni y el Fe son los más ampliamente estudiados en la bibliografía [Kim, 1991; Shaikhutdinov, 1995; Avdeeva 1996; Nolan, 1998; Ermakova, 1999, 2000 y 2001; Suelves, 2006; Pinilla, 2008^b].

La desactivación de estos catalizadores tiene lugar cuando las partículas metálicas son encapsuladas por carbono, impidiendo así el acceso de los reactantes a su superficie; cuando se produce la sinterización de las partículas metálicas o cuando algún componente de la alimentación (p.e. azufre) envenena el catalizador. El dopaje de los catalizadores facilita el crecimiento estable de las CNF durante largos periodos de tiempo, gracias a un efecto de modificación en la estructura cristalina del metal [Li, 1998; Reshetenko, 2003; Chen, 2003]. En este tipo de catalizadores es posible hacer crecer una cantidad mucho

mayor de carbono que con un catalizador sin dopar, llegando a alcanzarse valores alrededor de $500 \text{ g/g}_{\text{cat}}$, frente a los $20 \text{ g/g}_{\text{cat}}$ en uno sin dopar [Reshetenko, 2003].

En la utilización de catalizadores no soportados (o masivos) algunos estudios han mostrado las ventajas de utilizar un promotor textural. La función de un promotor textural en este tipo de catalizadores es evitar la sinterización térmica del metal. Las partículas del promotor se introducen entre los cristales del precursor metálico durante el proceso de síntesis, impidiendo su agregación cuando la temperatura alcanza un cierto valor. Son necesarios óxidos de difícil reducción y baja interacción con el catalizador, como Al_2O_3 [Suelves, 2006], MgO [Echegoyen, 2007^a] o SiO_2 [Lázaro, 2007].

I.1.3. Propiedades de las nanofibras de carbono

Las propiedades de los nanofilamentos de carbono se pueden clasificar en tres categorías según la escala de observación de sus estructuras:

Estructura primaria: refiriéndose a las nanofibras como entes individuales, con propiedades como la estructura cristalina del carbono, la estructura superficial, el grado de ordenamiento del carbono, y la morfología en cuanto a fibras, tubos, etc.;

Estructura secundaria: refiriéndose a los aglomerados de nanofibras que forman granos. En este caso hablaremos por ejemplo de la textura: área superficial, volumen, tamaño y distribución de poros;

Estructura terciaria: en lo que se refiere a las propiedades que presenta el material conformado por agrupaciones de granos. En este caso hablaremos de propiedades eléctricas, térmicas, mecánicas, etc.

Las propiedades de las CNF dependen directamente de las características del proceso por el que son obtenidas. Como se ha mencionado anteriormente, el interés sobre el crecimiento de filamentos de carbono se centró inicialmente en su inhibición [Baker, 1972], si bien pronto comenzaron a aparecer trabajos interesados en la estructura de dichos materiales y sus posibles aplicaciones [Bradley, 1985; Baker, 1989]. Audier y cols. encontraron marcadas diferencias en el carbono originado a partir de catalizadores de distinta naturaleza (FeNi , FeCo y Ni), observando estructuras tubulares, macizas y carbono en forma de encapsulamientos [Audier, 1981]. Estas morfologías vienen determinadas por la conformación física que adopta el catalizador durante la deposición del carbono. También Jablonski y cols. observaron que distintas composiciones de gases (de hasta 5

componentes) conllevaban la deposición de carbono en forma filamentosa, amorfa o como láminas gráficas [Jablonski, 1992].

Rodríguez resume en dos revisiones bibliográficas [Rodríguez, 1993 y 1995] algunas de las propiedades de las nanofibras de carbono y su variación en función de algunas condiciones de obtención, observando cómo la composición del catalizador, la temperatura de reacción y la composición del gas portador de carbono pueden influir sobre ciertas características como la morfología de las CNF, su diámetro, su estructura más o menos cristalina, su densidad y propiedades mecánicas y eléctricas.

La estructura de las capas gráficas es de naturaleza turbostrática, con un espaciamiento entre capas de alrededor de 0,34 nm. La similitud entre el distanciamiento entre grafenos de las CNF y el del grafito perfecto (0,335 nm) es la razón por la que en ocasiones se denomine a estos materiales como nanofibras de grafito, si bien este término no es del todo correcto debido a que, dada la curvatura de los grafenos, la distancia entre los mismos se mantiene mayor que la correspondiente al grafito, incluso con tratamientos de grafitización a muy alta temperatura.

La orientación de los grafenos respecto al eje de crecimiento puede ajustarse con una adecuada selección del catalizador de crecimiento. Por ejemplo, el Fe y el Co dan lugar a CNF en las que predominan los planos basales en superficie (tipo *parallel*), mientras que el Ni da lugar a CNF con planos inclinados (tipo *fishbone*) [Boellaard, 1985]. En las CNF de tipo *fishbone* se han observado diversos grados de inclinación de los grafenos desde 10° a 60° respecto al eje de la nanofibra. Por otro lado, trabajos más recientes combinando modelos moleculares y análisis estructurales han mostrado que el apilamiento de grafenos en forma de conos individuales no explica la variedad de inclinaciones observadas en distintas estructuras, por lo que se propone una estructura más o menos continua en forma de hélice cónica [Ekşioğlu, 2006].

En cuanto al tamaño de las nanofibras, son varios los trabajos dedicados a la determinación del diámetro de las mismas, concluyendo que es función, principalmente, del tamaño de la partícula catalítica a partir de la cual crecen, que viene determinado por el tipo de catalizador y adicionalmente depende de factores como la temperatura o la composición de gas [Kuvshinov, 1998]. Chen y cols. [Chen, 2005] obtuvieron una relación directa entre el diámetro de las CNF y el diámetro de las partículas de Ni a partir de las cuales crecían, además de observar un valor óptimo para la concentración de H₂ en la entrada, utilizando para su estudio catalizadores de Ni soportados comerciales y CH₄ en una termobalanza.

Otro aspecto de la morfología de los nanofilamentos es la presencia de un hueco en su interior, dando lugar a una estructura tubular. Snoeck y cols. explican en su modelo este fenómeno [Snoeck, 1997^b]. A bajas temperaturas la nucleación del carbono es suficientemente lenta para que los átomos de carbono se depositen, difundan y cubran completamente la interfase metal-carbono, dando lugar a un filamento completo o macizo. A más alta temperatura, la nucleación comienza antes de que toda la interfase metal-carbono se haya saturado de átomos de carbono, y por razones geométricas, ocurre preferencialmente en la interfase metal-carbono-gas, dando lugar a filamentos huecos o tubulares.

La textura de los agregados de nanofibras de carbono está fuertemente influenciada por la morfología antes descrita. En líneas generales el área superficial se encuentra en el intervalo 50-300 m²/g mientras que el volumen de poro está entre 0,5 y 2,0 cm³/g [De Jong, 2000]. De las isothermas de adsorción de nitrógeno se deduce que presentan una estructura típica de sólidos no porosos o con una porosidad inaccesible al nitrógeno [Rodríguez, 1993]. En realidad se trata de un tipo de estructura en la que la porosidad la aportan los espacios presentes entre nanofibras, en contraste con las clásicas estructuras porosas de los carbones activados o los negros de carbono. El área superficial es prácticamente externa con una baja aportación (alrededor de un 10%) de microporosidad, derivada de los bordes grafénicos [Fenelonov, 1997], y es mayor cuanto menor es el diámetro de los nanofilamentos. Por lo tanto, condiciones que favorezcan la formación de nanofibras con diámetros bajos darán lugar a altas áreas superficiales específicas [Toebe, 2002; Reshetenko, 2003; Van der Lee, 2006]. Asimismo, el volumen de poro queda definido por la densidad volumétrica de los nanofilamentos, que crecen de forma aleatoria en varias direcciones dejando espacios que definen dicho volumen de poro [Fenelonov, 1997]. En el caso de que el crecimiento de los nanofilamentos se produzca manteniéndose el volumen de las partículas, el espacio entre filamentos disminuiría con el tiempo, dando lugar a CNF más densas con un menor volumen de poro. En cambio, si el crecimiento de los nanofilamentos va acompañado de un aumento gradual del tamaño de partícula, el volumen de poro no se verá apenas afectado por el tiempo de crecimiento.

Otras propiedades físico-químicas como la conductividad eléctrica (o electrónica) han sido estudiadas en mucho menor detalle en la bibliografía. Al ser relativamente elevada, es comúnmente citada como una de las ventajas del uso de este tipo de nanoestructuras para su aplicación en nanoelectrónica (transistores de campo, diodos, supercondensadores, etc.), materiales compuestos, sensores de gas o biológicos, sorbentes o catálisis. Se pueden

encontrar valores de conductividad desde 20 S/m [Kim, 1992] hasta 900 S/m [Ismagilov, 2009] en función de las condiciones de medida. La disparidad de métodos de medición, unido a la amplia variedad de tipologías de nanofibras y al escaso número de trabajos al respecto hacen que, en la práctica, se desconozca la verdadera conductividad electrónica de este tipo de materiales. Esta es la razón por la que se prestará una especial atención sobre esta propiedad y sobre su dependencia con el proceso de crecimiento en este trabajo de tesis.

En resumen, son muchos los factores que condicionan, en mayor o menor medida, las propiedades de las CNF. Se hace necesario un cuidadoso proceso de optimización para cada tipo de catalizador, composición de gas y condiciones de reacción (incluyendo la temperatura y el tipo de reactor) en función de las características que se persigan en el material resultante.

I.1.4. Nanofibras de carbono como soporte de catalizadores

Los materiales basados en carbono constituyen un conjunto de soportes muy flexible para la preparación de catalizadores heterogéneos [Rodríguez-Reinoso, 1998]. Sus propiedades físicas y químicas se pueden modificar y ajustar para desarrollar una elevada área superficial, y así dispersar convenientemente la fase activa, o bien conseguir una distribución de tamaños de poro adecuada y facilitar así la difusión de especies químicas. Incluso es posible modificar su acidez/basicidad para obtener las mejores prestaciones [Serp, 2009]. Este conjunto de materiales presentan una serie de ventajas sobre otros tipos de materiales que podemos resumir en:

- Buena resistencia tanto a medios básicos como ácidos.
- Estabilidad estructural a altas temperaturas.
- Relativa flexibilidad en la distribución de tamaños de poro.
- Amplia variedad de formas a nivel macroscópico (granos, polvo, fibras, telas, pellets, monolitos, discos, etc.).
- Propiedades químicas superficiales controlables.
- Fácil recuperación de la fase activa mediante combustión del carbono.
- Coste económico relativamente bajo en comparación con otros soportes convencionales como los óxidos metálicos.

Existe una amplia variedad de materiales de carbono que difieren entre sí en la morfología y estructura del carbono presente. Los más importantes históricamente en cuanto a utilización son los carbones activados y los negros de carbono, en forma granular o pulverulenta, aunque hay un interés creciente en modificar la disposición espacial del carbono, como ocurre con las fibras y telas de carbono, nanotubos y nanofibras.

El uso de CNF como soporte de catalizadores se ha estudiado en varios procesos catalíticos, dedicándose una especial atención a las reacciones en fase líquida, debido principalmente a que la alta superficie externa y la alta mesoporosidad de las CNF permiten una disminución significativa de las limitaciones en la transferencia de materia, en comparación con otros soportes con una microporosidad más desarrollada, como por ejemplo los carbones activados [Rodríguez, 1994; Serp, 2003].

Una de las reacciones catalíticas más ampliamente estudiadas es la hidrogenación, tanto en fase líquida como en fase gas, considerando principalmente dos grupos de reacciones: hidrogenación de alquenos e hidrogenación selectiva de aldehídos α - β -insaturados. Este tipo de reacciones son altamente sensibles a la naturaleza de la interacción entre el metal (fase activa) y el soporte.

Cabe destacar al respecto los trabajos en los años noventa de Baker y cols. y de Hoogenraad y cols. sobre la hidrogenación de distintas moléculas orgánicas utilizando catalizadores soportados en CNF y compuestos por diversos metales como Fe, FeCu, Ni, Pd, Rh, Pt, etc. [Chambers, 1998; De Jong, 2000].

Varios trabajos han mostrado mayores actividades catalíticas y mejores selectividades de algunos metales como Ni, Pt, Pd, Ru o Rh soportados sobre CNF en comparación con otros soportes convencionales como carbón activado u óxidos metálicos, incluso a pesar de que estos últimos permiten una mejor dispersión de la fase activa. Varios autores apuntan a que la mejora en actividad se debe a la orientación preferencial de las nanopartículas catalíticamente activas sobre el soporte [Rodríguez, 1994; Planeix, 1994]. Los cristalitos metálicos adoptan morfologías de muy poco espesor sobre las CNF, lo cual ocurre cuando hay una fuerte interacción entre el metal y el soporte. Desafortunadamente, en dichas publicaciones sería necesaria una caracterización en mayor profundidad para poder descartar explicaciones alternativas a dicho comportamiento, como por ejemplo efectos de mejora en la transferencia de carga [Park, 1998].

En cuanto a la estructura de las CNF, se han obtenido conversiones mucho mayores en los catalizadores soportados sobre CNF de tipo perpendicular y tipo inclinado

que en las de tipo paralelo, atribuyéndolo tanto a una mayor concentración de sitios de adsorción, como al modo en que las partículas metálicas nuclean y crecen sobre el carbono, que difieren según las diferentes estructuras superficiales del soporte. En este sentido se comprobó que la actividad es mayor en el níquel soportado sobre las caras del carbono de tipo “zigzag” que sobre las de tipo “armchair” [Chambers, 1998].

En la hidrogenación de cinamaldehído también se obtuvieron mayores rendimientos y selectividades de los catalizadores soportados sobre CNF que los soportados sobre carbón activado [Pham-Huu, 2000 y 2001; Ledoux, 2003]. En este caso los autores explican las diferencias en términos de transferencia de materia, donde el uso de CNF favorece la misma en comparación con la estructura microporosa del carbón activado, que impide la buena difusión de reactivos y productos de reacción, aunque tampoco descartan una contribución de la mayor interacción entre el metal y el soporte.

Aunque menos numerosos, otros procesos catalíticos también han sido investigados utilizando CNF como soporte, como las reacciones del proceso Fischer-Tropsch, síntesis de alcoholes e hidroformilación. En la **sección 1.2.2** se hará una revisión de los estudios llevados a cabo en la utilización de CNF como soporte de electrocatalizadores, otro campo que ha despertado un cierto interés dadas las posibilidades de aprovechamiento de sus propiedades como soporte y los requerimientos en dicha aplicación, y que forma parte importante del trabajo de esta tesis.

I.2. PILAS DE COMBUSTIBLE Y APLICACIÓN DE LAS NANOFIBRAS DE CARBONO

I.2.1. Pilas de combustible de electrolito polimérico

La necesidad de energía y por lo tanto, de hacer uso de fuentes energéticas, es inherente a la condición de ser vivo de los seres humanos. Esta necesidad, que comparte con otros seres vivos, se hace más compleja en nuestra especie por la diversidad de actividades que realizamos para satisfacer nuestras necesidades biológicas, sociales, económicas, culturales y tecnológicas.

A lo largo de la historia de la humanidad, las diversas civilizaciones han desarrollado maneras de resolver sus asuntos energéticos, lo cual les ha permitido el uso, agotamiento y sustitución de sus recursos, no sin el peligro de perecer en dicho proceso. En la actualidad nos encontramos ante las puertas de una transición hacia un nuevo modelo energético, basado en energías renovables e hidrógeno como portador energético, capaz de paliar la compleja problemática del modelo actual, basado en la combustión de combustibles fósiles. Las consecuencias medioambientales del uso de combustibles fósiles en la producción de electricidad y la propulsión de vehículos están llevando a una situación preocupante. Además, los países industrializados son altamente dependientes del petróleo, lo cual se ha puesto de manifiesto en las crisis energéticas vividas en los últimos 40 años.

En este contexto, la tecnología de pilas de combustible ha ganado un creciente interés como dispositivo conversor de energía química en energía eléctrica, dado que su uso podría ayudar a reducir la dependencia de los combustibles fósiles y disminuir las emisiones contaminantes a la atmósfera, gracias a su mayor eficiencia energética comparada con la de los motores de combustión interna o los ciclos térmicos de producción de energía eléctrica actuales. Adicionalmente, la descentralización de la producción de energía eléctrica reduciría el coste para el instalador y mejoraría la eficiencia global con el uso de co-generación, ya que la distribución de calor es más eficiente en sistemas pequeños [Carrette, 2001].

En el sector transporte es donde probablemente las pilas de combustible sean altamente competitivas con los motores de combustión. Lo que las hace tan atractivas es su emisión nula de contaminantes, por lo que las grandes compañías llevan apostando en la investigación de este tipo de tecnología desde los años ochenta. El mercado de la automoción es con diferencia el que tiene el mayor potencial para las pilas de combustible. Se prevé que las aplicaciones portátiles van a tener también un protagonismo en la

introducción de las pilas de combustible en el mercado, y aunque está menos definido, se cree que será anterior en el tiempo al resto de mercados debido a su mayor flexibilidad, lo cual permitirá la mejora tecnológica de estos dispositivos gracias al estudio de su funcionamiento en condiciones reales.

Una pila de combustible es un dispositivo electroquímico, una celda galvánica, en la que la energía libre de una reacción química se transforma en energía eléctrica. Es capaz de proveer energía eléctrica (y calor) de manera continua mientras se le suministre combustible y oxidante. Es por ello que guardan ciertas similitudes tanto con las baterías, en tanto que ambos transforman energía a través de procesos electroquímicos, como con los motores, que trabajan de forma continua mientras se les suministre combustible y comburente [Srinivasan, 2006].

La estructura básica de todas las pilas de combustible es similar: cada celda consiste en dos electrodos separados por un electrolito y conectados a un circuito externo, como se esquematiza en la [figura I.5](#).

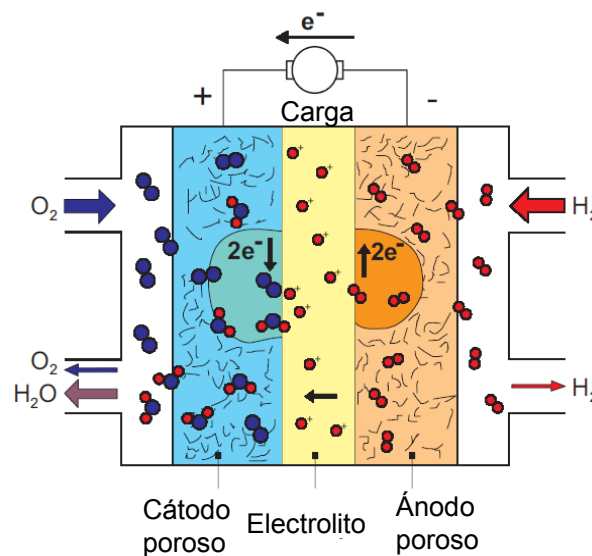


Figura I.5. Esquema básico de una pila de combustible de electrolito polimérico (PEM) alimentada con H_2 y O_2 [Adaptado de Carrette, 2001].

Dichos electrodos están expuestos a flujos de gas o líquido que suministran el combustible u oxidante (p.e. hidrógeno y oxígeno), de modo que deben tener una estructura porosa que les confiera permeabilidad. La estructura y composición de los electrodos es bastante compleja y requiere de un proceso de optimización para su aplicación práctica. Por otro lado, el electrolito debe tener una permeabilidad a los gases o líquidos tan baja como sea posible. Una pila suele estar compuesta de varias de estas celdas

en serie, formando un apilamiento de las mismas o *stack*, con lo que se logran mayores valores de potencial para una corriente dada.

Las pilas de combustible se clasifican generalmente por el tipo de electrolito empleado [Vielstich, 2003]. En la [tabla I.1](#) se resumen los diversos tipos de pilas así como algunas de sus características. Una excepción a esta clasificación son las pilas de combustible de metanol directo (DMFC), que utilizando un electrolito polimérico como la PEM, se distinguen de ésta haciendo mención a que se alimenta metanol en lugar de hidrógeno. Otra clasificación suele referirse a la temperatura de operación, dividiéndolas en pilas de baja (10-250 °C) y de alta temperatura (600-1000°C).

Tabla I.1. Diferentes tipos de pilas de combustible y sus características básicas.

	AFC (Alcalina)	PEMFC (Membrana electrolito polimérico)	DMFC (Metanol directo)	PAFC (Ácido fosfórico)	MCFC (Carbonato fundido)	SOFC (Óxido sólido)
Temperatura (°C)	60-220	60-120	20-120	160-220	600-800	800-1000
Reacción anódica	$H_2 + 2OH^- \rightarrow 2H_2O + 2e^-$	$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$	$CH_3OH + H_2O \rightarrow CO_2 + 6H^+ + 6e^-$	$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$	$H_2 + CO_3^{2-} \rightarrow H_2O + CO_2 + 2e^-$	$H_2 + O^{2-} \rightarrow H_2O + 2e^-$
Reacción catódica	$\frac{1}{2}O_2 + H_2O + 2e^- \rightarrow 2OH^-$	$\frac{1}{2}O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$	$\frac{3}{2}O_2 + 6H^+ + 6e^- \rightarrow 3H_2O$	$\frac{1}{2}O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$	$\frac{1}{2}O_2 + CO_2 + 2e^- \rightarrow CO_3^{2-}$	$\frac{1}{2}O_2 + 2e^- \rightarrow O^{2-}$
Transportador de carga	OH ⁻	H ⁺	H ⁺	H ⁺	CO ₃ ²⁻	O ²⁻
Ánodo	Ni	Pt/C	PtRu/C	Pt/C	Ni	Ni-ZrO ₂
Cátodo	Ag	Pt/C	Pt/C	Pt/C	NiO	LaMnO ₃ /Sr
Intervalos de potencia	5-150 kW	5-250 kW	5 kW	50 kW – 10 MW	100 kW – 2 MW	100-250 kW
Tiempo de arranque (h)	< 0,1	< 0,1	< 0,1	1 - 4	5 - 10	-
Aplicaciones	Transporte, vehículos especiales, almacenamiento de energía.			Sistemas estacionarios de generación distribuida de potencia eléctrica y calor.		

La elección de uno u otro tipo de pila corresponde a las características de su aplicación. En líneas generales, en situaciones donde se puede aprovechar la generación de calor en la pila para la co-generación es preferible utilizar pilas de combustible de alta temperatura, ya que la eficiencia energética global aumenta considerablemente. En este sentido, las pilas MCFC y SOFC resultan apropiadas para la generación estacionaria de electricidad y calor. En cambio, en aplicaciones donde la densidad de potencia y el

encendido rápido tienen mayor importancia, las pilas que operan a menor temperatura resultan más adecuadas, siendo generalmente las de electrolito polimérico las preferidas (PEMFC y DMFC) por su compromiso entre durabilidad y relativamente baja temperatura.

El combustible preferido para las pilas de combustible suele ser hidrógeno. Sin embargo actualmente no existe una infraestructura a gran escala para su producción, almacenamiento y distribución. Es por ello que muchos esfuerzos se han centrado en las últimas décadas en la oxidación electroquímica de alcoholes, entre los cuales el metanol presenta ciertas ventajas en cuanto a reactividad a baja temperatura, almacenamiento y manipulación. Así, las pilas de combustible de metanol directo (DMFC) presentan buenas perspectivas para su aplicación en dispositivos portátiles y transporte, a pesar de su menor densidad energética comparada con otros sistemas [Aricò, 2010].

Cada reacción electroquímica está caracterizada por el potencial en el equilibrio termodinámico descrito por la ecuación de Nernst (ecuación I.1).

$$E = E^0 - (RT/nF) \ln K \quad (\text{ec. I.1.})$$

donde E^0 es el potencial en condiciones estándar, R y F son constantes (de los gases ideales y de Faraday, respectivamente), n es el número de electrones involucrado en la reacción, T es la temperatura y K es la constante del equilibrio químico. En una celda, el potencial resultante viene dado por la diferencia entre el potencial del cátodo y el potencial del ánodo (ecuación I.2):

$$E_{\text{celda}} = E_{\text{cátodo}} - E_{\text{ánodo}} \quad (\text{ec. I.2.})$$

Incluso cuando no circula corriente eléctrica, el potencial de una pila de combustible puede ser inferior al valor termodinámico correspondiente, debido a la formación de un potencial mixto y a la presencia de otros procesos parásitos. Cuando fluye corriente eléctrica, la desviación del potencial respecto al circuito abierto se debe además al trabajo eléctrico desarrollado por la pila. Esta desviación se denomina sobrepotencial y se suele expresar con el símbolo η . Uno de los motivos de este sobrepotencial es el carácter finito de la velocidad de reacción en los electrodos. En un electrodo, la densidad de

corriente de una reacción redox viene descrita por la ecuación de Butler-Volmer (ecuación I.3):

$$j = j_0 [\exp(\alpha_A F \eta / RT) - \exp(-\alpha_C F \eta / RT)] \quad (\text{ec. I.3.})$$

siendo j_0 la densidad de corriente de intercambio, α_A y α_C los coeficientes de transferencia para las reacciones anódica y catódica respectivamente, y η el sobrepotencial. Esta ecuación se cumple en condiciones donde la transferencia de carga domina la reacción, es decir, valores bajos de corriente y sobrepotencial.

Otro factor limitante es la resistencia a la transferencia de materia, que también conlleva una disminución del potencial, especialmente a altos valores de corriente donde el flujo de reactantes por difusión no es suficiente para abastecer las reacciones electroquímicas. A modo de ejemplo en la figura I.6 se representan las curvas típicas para una pila de electrolito polimérico alimentada con hidrógeno (PEMFC) o metanol (DMFC).

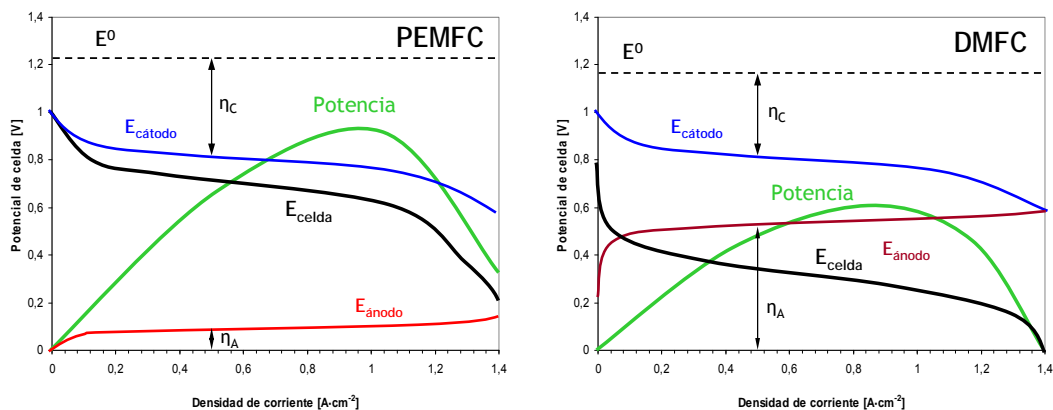


Figura I.6. Representación esquemática de las curvas de polarización de una monocelda de electrolito polimérico alimentada con H₂/aire (izquierda) y CH₃OH/aire (derecha). Los valores representados son arbitrarios.

Además de las pérdidas por activación (a bajas corrientes) y por transferencia de materia (a altas corrientes) la celda experimenta pérdidas debido a la resistencia de carácter óhmico R_e , cuyo origen se encuentra tanto en la conducción electrónica en los electrodos y en las resistencias de contacto, como en la conducción protónica del electrolito entre ambos electrodos. El potencial de la celda se puede escribir por lo tanto según la ecuación I.4:

$$E_{\text{celda}}(j) = E_{\text{cátodo}}(j) - E_{\text{ánodo}}(j) = E^0 - |\eta_{\text{ánodo}}(j)| - |\eta_{\text{cátodo}}(j)| - R_e j \quad (\text{ec. 1.4.})$$

Desafortunadamente son todavía varias las barreras tecnológicas y económicas a superar para la implantación y difusión de las pilas de combustible de baja temperatura, tanto las de metanol directo (DMFC) como las de hidrógeno (generalmente PEMFC) [Hellman, 2007]. Si bien ambas comparten la lenta cinética de reducción de oxígeno y el elevado coste del ensamblaje membrana-electrodos, en las DMFC encontramos además otros fenómenos que conllevan una baja densidad de potencia, como son la lenta cinética de oxidación de metanol y la permeación del mismo del ánodo al cátodo a través de la membrana [Aricò, 2010]. Los principales retos actualmente consisten en:

- Mejorar la cinética en la oxidación de metanol (reducir el sobrepotencial anódico).
- Mejorar la cinética en la reducción de oxígeno (reducir el sobrepotencial catódico).
- Reducir el efecto de la permeación del metanol a través del electrolito, bien mediante nuevas formulaciones de membrana o bien con catalizadores de reducción tolerantes al metanol.
- Reducir el coste disminuyendo el contenido de metales nobles (Pt).
- Aumentar la durabilidad del sistema, y en particular de los electrodos y las membranas.

Una de las estrategias encaminadas a solventar algunos de estos problemas es la mejora de las prestaciones de los electrocatalizadores [Aricò, 2005]. En este sentido son varias las direcciones tomadas en investigación: utilizar catalizadores multifuncionales compuestos por aleaciones metálicas (con o sin Pt), aumentar la temperatura y el pH de operación en la celda, utilizar catalizadores altamente dispersos, reducir el espesor de la capa catalítica y buscar nuevas formulaciones de membrana, básicamente.

Otro aspecto de gran importancia para la comercialización de las pilas de combustible de membrana polimérica es su durabilidad. Hasta la fecha no todos los mecanismos de degradación de cada uno de los componentes de una pila de combustible se comprenden completamente, haciendo necesaria una mayor investigación sobre los componentes individualmente [Schmittinger, 2008; Zhang, 2009].

Las propiedades físico-químicas del soporte en el catalizador pueden afectar en gran medida las características del catalizador. Una alta superficie específica unida a un alto

grado de cristalinidad pueden, no solamente facilitar una elevada dispersión de las partículas metálicas, sino también facilitar el transporte electrónico, resultando así en una mejora del funcionamiento del catalizador. El uso de soportes carbonosos no convencionales, con diferentes morfologías y características, ha despertado interés como soporte de electrocatalizadores debido a su versatilidad en el ajuste de la estructura a los requerimientos de una pila de combustible [Antolini, 2003; Shao, 2009].

I.2.2. Nanofibras de carbono como soporte de electrocatalizadores

Los electrodos de una pila de electrolito polimérico (PEM) son generalmente electrodos de difusión de gas que garantizan el suministro de reactivos a las zonas activas donde el catalizador (metal noble) está en contacto con el conductor protónico (ionómero) y el conductor electrónico (soporte carbonoso). El requerimiento principal de un buen electrodo de difusión de gas es la presencia de una gran densidad de sitios reactivos de tres fases (en inglés, *three-phase boundary reactive sites*), esto es, lugares donde confluyen al mismo tiempo la partícula metálica, el ionómero y el conductor electrónico (figura I.7). Las partículas deben estar en contacto directo con un conductor electrónico para asegurar el suministro o desalojo de electrones al o desde el lugar de reacción. La conductividad electrónica es comúnmente aportada por el soporte carbonoso sobre el que se encuentran dispersas las partículas catalíticas. La creación de tales interfases se logra mediante la impregnación del catalizador soportado con un ligante ionomérico (comúnmente una disolución de Nafion), asegurando así un buen contacto de las partículas catalíticas con el ionómero, que a su vez hace de contacto con el electrolito polimérico.

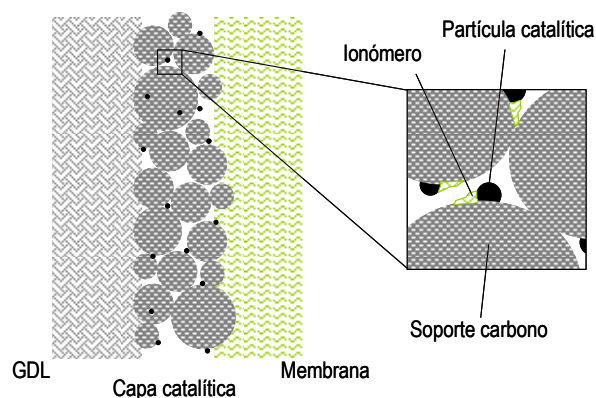


Figura I.7. Interfase formada por las partículas catalíticas, el ionómero y el soporte carbonoso en la estructura porosa de la capa catalítica.

La difusión de los reactantes y productos sucede a través de la capa difusora de gas (GDL) y el soporte carbonoso hasta las partículas catalíticas. Con diferencia los soportes más ampliamente utilizados actualmente son los negros de carbono (CBs), en ocasiones llamados negros de humo, producidos a partir de residuos aromáticos en las refinerías de petróleo o por descomposición térmica de acetileno. Algunos ejemplos de este tipo de materiales carbonosos comerciales usados en PEMFCs son Vulcan XC72, Black Pearls 2000, Ketjen EC300J, Ketjen EC600JD, Shawinigan y Denka Black. Los CBs presentan un buen compromiso entre las propiedades derivadas de su estructura porosa y su conductividad eléctrica.

Es aquí donde la utilización de soportes catalíticos carbonosos avanzados puede jugar un papel importante, pudiendo mejorar la dispersión de la fase activa en el catalizador, la interacción entre el metal y el soporte, la difusión de reactivos y productos en los electrodos, la conductividad electrónica de los mismos y la resistencia a la degradación, todos ellos aspectos fundamentales en la mejora de las características antes mencionadas.

Bessel y cols. [Bessel, 2001] observaron en 2001 una mejora de la actividad en la oxidación electroquímica de metanol, además de una menor sensibilidad al monóxido de carbono, al utilizar catalizadores soportados sobre nanofibras de carbono, presumiblemente debido a la formación de orientaciones cristalográficas determinadas de las partículas metálicas depositadas sobre las CNF que favorecen ambos procesos. Poco después Steigerwalt y cols. [Steigerwalt, 2001, 2002 y 2003] estudiaron catalizadores de PtRu soportado sobre diversas estructuras carbonosas como nanotubos de carbono (de pared simple y múltiple) y nanofibras de grafito con diversas estructuras (las denominadas platelet y fishbone) concluyendo que la mayor actividad se obtenía con las nanofibras de grafito de tipo herringbone, haciendo énfasis en que era necesaria una profundización mayor en la influencia tanto de la composición de la fase activa como de la estructura de las nanofibras.

Estudios posteriores de diversos grupos [Tang, 2004; Yuan, 2004; Gangeri, 2005; Ismagilov, 2005] ampliaron el conocimiento sobre el funcionamiento de las CNF como soporte electrocatalítico. Concluyeron que para la reacción anódica, bien usando metanol o bien usando hidrógeno, el uso de CNF podría ser ventajoso desde el punto de vista de la actividad catalítica, presumiblemente debido a un efecto combinado de una alta dispersión de las partículas metálicas y una menor pérdida en la transferencia de materia. En cambio, para la reacción catódica, la actividad no fue mayor que utilizando un negro de carbono convencional, si bien se observó que las propiedades de las CNF tenían un papel destacado sobre el funcionamiento del catalizador Pt/CNF. Posteriormente, Yang y cols. [Yang,

2007] obtuvieron una actividad catalítica ligeramente mayor para la reducción de oxígeno en catalizadores Pd/CNF comparados con catalizadores de Pd soportado sobre negro de carbono comercial.

Lee y cols [Lee, 2006] hacen una revisión en 2006 acerca del estado del arte en electrocatalizadores soportados sobre nanotubos y nanofibras de carbono para pilas de combustible, si bien la parte sobre nanofibras es mucho menos extensa. En líneas generales recalcan el potencial de ambos tipos de nanoestructuras carbonosas para su aplicación como soporte de electrocatalizadores, principalmente a través de la reducción de la carga de Pt.

A partir del 2006 se suceden numerosos trabajos sobre el uso de las CNF como soporte electrocatalítico. Cabe mencionar los siguientes: la influencia de la estructura, esto es, de la disposición de los planos grafénicos en las CNF, sobre las prestaciones del electrocatalizador, fue estudiado por Zheng y cols. [Zheng, 2007] y Chou y cols. [Chou, 2008], observando que sobre las CNF de planos perpendiculares al eje (platelet) el tamaño promedio de cristal metálico es menor, lo cual permite una mayor actividad catalítica. En cambio, la estabilidad es mayor en las CNF de tipo paralelo (parallel). Las de planos inclinados (o fishbone) presentan características intermedias entre ambas.

El efecto de la oxidación de las CNF sobre las características del electrocatalizador fue estudiado por Guo y cols. [Guo, 2006], Guha y cols. [Guha, 2007], Zaragoza-Martín y cols. [Zaragoza-Martín, 2007], Maiyalagan [Maiyalagan, 2008], Calvillo y cols. [Calvillo, 2009^a] y Oh y cols. [Oh, 2010]. La oxidación parece favorecer la actividad catalítica de los electrocatalizadores, en función del tipo de CNF y del tipo y grado de oxidación utilizado, a pesar de una menor área superficial con respecto al material sin oxidar. En cambio, la estabilidad de los electrocatalizadores disminuye con la oxidación del soporte. Además, es posible tratar térmicamente el soporte para aumentar la actividad electrocatalítica del catalizador resultante [Park, 2009].

En líneas generales las nanofibras de carbono se presentan como un material prometedor como soporte electrocatalítico, siendo mayor la actividad de diversos metales (Pt, PtRu, Pd...) soportados sobre las mismas que sobre los negros de carbono comúnmente utilizados. Sin embargo no son todavía claras las causas del mejor comportamiento. Se desconoce cómo propiedades que son determinantes en el funcionamiento de un electrocatalizador (conductividad eléctrica, porosidad, química superficial) afectan a las prestaciones de las CNF como soporte.

I.3. OBJETIVOS

Los objetivos generales de la presente tesis son los siguientes:

1. Estudiar la estructura cristalina y las propiedades físico-químicas de las nanofibras de carbono, prestando especial atención en la variación de dichas características en función de las condiciones de síntesis: temperatura, composición de gas y velocidad espacial.

2. Funcionalización y activación las nanofibras de carbono con objeto de modificar su química superficial, aumentando la cantidad de grupos oxigenados, aumentar el área superficial específica y desarrollar una mayor porosidad.

3. Analizar la conductividad eléctrica de las nanofibras de carbono así como la influencia de las condiciones de síntesis y tratamientos sobre las mismas, dadas las posibilidades de aprovechamiento de su carácter grafitico.

4. Determinar la actividad catalítica en la reacción de oxidación de metanol (MOR), o reacción anódica de una DMFC, de electrocatalizadores soportados sobre nanofibras de carbono, y la influencia de sus propiedades en dicha actividad.

5. Determinar la actividad catalítica en la reacción de reducción de oxígeno (ORR), o reacción catódica de una PEMFC-H₂ o una DMFC, de electrocatalizadores soportados sobre nanofibras de carbono, y de nuevo, la influencia de sus propiedades en la actividad.

6. Analizar la durabilidad o resistencia a la degradación de las nanofibras de carbono como soporte catalítico en un ambiente como el de una pila de combustible.

Referencias bibliográficas

- Alstrup I. A new model explaining carbon filament growth on nickel, iron, and Ni-Cu alloy catalysts. *Journal of Catalysis*, 109 (1988) 241-251.
- Alstrup I., Tavares M.T. The kinetics of carbon formation from CH₄ + H₂ on a silica-supported nickel catalyst. *Journal of Catalysis*, 135 (1992) 147-155.
- Alstrup I., Tavares M.T. Kinetics of carbon formation from CH₄ + H₂ on silica-supported nickel and Ni-Cu catalysts. *Journal of Catalysis*, 139 (1993) 513-524.
- Antolini E. Formation, microstructural characteristics and stability of carbon supported platinum catalysts for low temperature fuel cells. *Journal of Materials Science*, 38 (2003) 2995-3005.
- Aricò A.S., Bruce P., Scrosati B., Tarascon J.M., Schalwijk W.V. Nanostructured materials for advanced energy conversion and storage devices. *Nature Materials*, 4 (2005) 366-377.
- Aricò A.S., Baglio V., Antonucci V. Direct methanol fuel cells. Nova Science Publishers, ISBN: 978-1-60876-865-3 (2010) New York.
- Audier M., Oberlin A., Oberlin M., Coulon M., Bonnetain L. Morphology and crystalline order in catalytic carbons. *Carbon*, 19 (1981) 217-224.
- Avdeeva L.B., Goncharova O.V., Kochubey D.I., Zaikovskii V.I., Plyasova L.M., Novgorodov B.N., Shaikhutdinov S.K. Coprecipitated Ni-alumina and Ni-Cu-alumina catalysts of methane decomposition and carbon deposition. II. Evolution of the catalysts in reaction. *Applied Catalysis A: General*, 141 (1996) 117-129.
- 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.
- Baker R.T.K. Catalytic growth of carbon filaments. *Carbon*, 27 (1989) 315-323.
- Bessel C.A., Laubernds K., Rodríguez N.M., Baker R.T.K. Graphite nanofibers as an electrode for fuel cell applications. *Journal of Physical Chemistry B*, 105 (2001) 1115-1118.
- Boehm H.P. The first observation of carbon nanotubes. *Carbon*, 35 (1997) 581-584.
- Boellaard E., De Bokx P.K., Kock A.J.H.M., Geus J.W. The formation of filamentous carbon on iron and nickel catalysts. *Journal of Catalysis*, 96 (1985) 481-490.
- Bradley J.R., Chen Y.L., Sturmer H.W. The structure of carbon filaments and associated catalytic particles formed during pyrolysis of natural gas in steel tubes. *Carbon*, 23 (1985) 715-722.

- Calvillo L., Gangeri M., Perathoner S., Centi G., Moliner R., Lázaro M.J. Effect of the support properties on the preparation and performance of platinum catalysts supported on carbon nanofibers. *Journal of Power Sources*, 192 (2009) 144-150.
- Carrette L., Friedrich K.A., Stimming U. Fuel cells - Fundamentals and applications. *Fuel Cells*, 1 (2001) 5-39.
- Chambers A., Nemes T., Rodríguez N.M., Baker R.T.K. Catalytic behavior of graphite nanofiber supported nickel particles. 1. Comparison with other support media. *Journal of Physical Chemistry B*, 102 (1998) 2251-2258.
- Chen J., Li X., Li Y., Qin Y. Production of hydrogen and nanocarbon from direct decomposition of undiluted methane on high-nickeled Ni-Cu-alumina catalysts. *Chemistry Letters*, 32 (2003) 424-425.
- Chen D., Christensen K.O., Ochoa-Fernández E., Yu Z., Tøtdal B., Latoree N., Monzón A., Holmen A. Synthesis of carbon nanofibers: effects of Ni crystal size during methane decomposition. *Journal of Catalysis*, 229 (2005) 82-96.
- Chitrapu P., Lund C.R.F., Tsamopoulos A. A model for the catalytic growth of carbon filaments. *Carbon*, 30 (1992) 285-293.
- Chou J.T., Sasaki K. Microstructural analysis of catalyst/catalyst support interfaces of PEFC electrocatalysts. *Solid State Ionics*, 179 (2008) 1405-1408.
- De Bokx P.K., Kock A.J.H.M., Boellaard E., Klop W., Geus J.W. The formation of filamentous carbon on iron and nickel catalysts. I. Thermodynamics. *Journal of Catalysis*, 96 (1985) 454-467.
- De Jong K.P., Geus J.W. Carbon nanofibers: catalytic synthesis and applications. *Catalysis Reviews - Science Engineering*, 42 (2000) 481-510.
- Echegoyen Y., Suelves I., Lázaro M.J., Sanjuán M.L., Moliner R. Thermo catalytic decomposition of methane over Ni-Mg and Ni-Cu-Mg catalysts: effect of catalyst preparation method. *Applied Catalysis A: General*, 333 (2007) 229-237.
- Ekşioğlu B., Nadarajah A. Structural analysis of conical carbon nanofibers. *Carbon*, 44 (2006) 360-373.
- Ermakova M.A., Ermakov D.Y., Kuvshinov G.G., Plyasova L.M. New nickel catalysts for the formation of filamentous carbon in the reaction of methane decomposition. *Journal of Catalysis*, 187 (1999) 77-84.
- Ermakova M.A., Ermakov D.Y., Kuvshinov G.G. Effective catalysts for direct cracking of methane to produce hydrogen and filamentous carbon. Part I. Nickel catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 201 (2000) 61-70.

- Ermakova M.A., Ermakov D.Y., Chuvilin A.L., Kuvshinov G.G. 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.
- Fenelonov V.B., Derevyankin A.Y., Okkel L.G., Avdeeva L.B., Zaikovskii V.I., Moroz E.M., Salanov A.N., Rudina N.A., Lokholobov V.A., Saikhutdinov S.K. Structure and texture of filamentous carbons produced by methane decomposition on Ni and Ni-Cu catalysts. *Carbon*, 35 (1997) 1129-1140.
- Gangeri M., Centi G., La Malfa A., Perathoner S., Vieira R., Pham-Huu C., Ledoux M.J. Electrocatalytic performances of nanostructured platinum-carbon materials. *Catalysis Today*, 102-103 (2005) 50-57.
- Guha A., Zawodzinski T.A. Jr., Schiraldi D.A. Surface-modified carbons as platinum catalyst support for PEM fuel cells. *Carbon*, 45 (2007) 1506-1517.
- Guo J., Sun G., Wang Q., Wang G., Zhou Z., Tang S., Jiang L., Zhou B., Xin Q. Carbon nanofibers supported Pt-Ru electrocatalysts for direct methanol fuel cells. *Carbon*, 44 (2006) 152-157.
- Hellman H.L., van den Hoed R. Characterising fuel cell technology: challenges of the commercialisation process. *International Journal of Hydrogen Energy*, 32 (2007) 305-315.
- Helveg S., López-Cartes C., Sehested J., Hansen P.L., Clausen B.S., Rostrup-Nielsen J.R., Abild-Pedersen F., Nørskov J.K. Atomic-scale imaging of carbon nanofibre growth. *Nature*, 427 (2004) 426-429.
- Hughes T.V., Chambers C.R. Manufacture of carbon filaments. US Patent 405480, (1889).
- Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*, 354 (1991) 56-58.
- Ismagilov Z.R., Kerzhentsev M.A., Shikina N.V., Lisitsyn A.S., Okhlopko L.B., Barnakov C.N., Sakashita M., Iijima T., Tadokoro K. Development of active catalysts for low Pt loading cathodes of PEMFC by surface tailoring of nanocarbon materials. *Catalysis Today*, 102-103 (2005) 58-66.
- 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.
- Jablonski G.A., Geurts F.W., Sacco Jr A., Biederman R.R. Carbon deposition over Fe, Ni, and Co foils from CO-H₂-CH₄-CO₂-H₂O, CO-CO₂, CH₄-H₂, and CO-H₂-H₂O gas mixtures: I. Morphology. *Carbon*, 30 (1992) 87-98.

- Kim M.S., Rodríguez N.M., Baker R.T.K. The interaction of hydrocarbons with copper-nickel and nickel in the formation of carbon filaments. *Journal of Catalysis*, 131 (1991) 60-73.
- 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.
- Kock A.J.H.M., De Bokx P.K., Boellaard E., Klop W., Geus J.W. The formation of filamentous carbon on iron and nickel catalysts. II. Mechanism. *Journal of Catalysis*, 96 (1985) 468-480.
- Kroto H.W., Heath J.R., O'Brien S.C., Curl R.F., Smalley R.E. C₆₀: Buckminsterfullerene. *Nature*, 318 (1985) 162-163.
- Kuvshinov G.G., Mogilnykh Y.I., Kuvshinov D.G., Zaikovskii V.I., Avdeeva L.B. Peculiarities of filamentous carbon formation in methane decomposition on Ni-containing catalysts. *Carbon*, 36 (1998) 87-97.
- Lázaro M.J., Echegoyen Y., Suelves I., Palacios J.M., Moliner R. Decomposition of methane over Ni-SiO₂ and Ni-Cu-SiO₂ catalysts: effect of catalyst preparation method. *Applied Catalysis A: General*, 329 (2007) 22-29.
- Ledoux M.J., Vieira R., Pham-Huu C., Keller N. New catalytic phenomena on nanostructured (fibers and tubes) catalysts. *Journal of Catalysis*, 216 (2003) 333-342.
- Lee K., Zhang J., Wang H., Wilkinson D.P. Progress in the synthesis of carbon nanotube- and nanofiber-supported Pt electrocatalysts for PEM fuel cell catalysis. *Journal of Applied Electrochemistry*, 36 (2006) 507-522.
- Li Y., Chen J., Chang L., Qin Y. The doping effect of copper on the catalytic growth of carbon fibers from methane over a Ni/Al₂O₃ catalyst prepared from Feitknecht compound precursor. *Journal of Catalysis*, 178 (1998) 76-83.
- Maiyalagan T. Pt-Ru nanoparticles supported PAMAM dendrimer functionalized carbon nanofiber composite catalysts and their application to methanol oxidation. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 13 (2008) 1561-1566.
- Monthieux M., Kuznetsov V.L. Who should be given the credit for the discovery of carbon nanotubes?. *Carbon*, 44 (2006) 1621-1623.
- Muradov N. Hydrogen via methane decomposition: An application for decarbonization of fossil fuels. *International Journal of Hydrogen Energy*, 26 (2001) 1165-1175.
- Nolan P.E., Lynch D.C., Cutler A.H. Carbon deposition and hydrocarbon formation on group VIII metal catalysts. *Journal of Physical Chemistry*, 102 (1998) 4165-4175.

- Oh H.S., Kim K., Ko Y.J., Kim H. Effect of chemical oxidation of CNFs on the electrochemical carbon corrosion in polymer electrolyte membrane fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35 (2010) 701-708.
- Park C., Baker R.T.K. Catalytic behavior of graphite nanofiber supported nickel particles. 2. The influence of the nanofiber structure . *Journal of Physical Chemistry B*, 102 (1998) 5168-5177.
- Park S.J., Park J.M., Seo M.K. Electrocatalytic properties of graphite nanofibers-supported platinum catalysts for direct methanol fuel cells. *Journal of Colloid Interface Science*, 337 (2009) 300-303.
- Pham-Huu C., Keller N., Charbonniere L.J., Ziessel, Ledoux M.J. Carbon nanofiber supported palladium catalyst for liquid-phase reactions. An active and selective catalyst for hydrogenation of C=C bonds . *Chemical Communications*, (2000) 1871.
- Pham-Huu C., Keller N., Ehret G., Charbonniere L.J., Ziessel, Ledoux M.J. Carbon nanofiber supported palladium catalyst for liquid-phase reactions an active and selective catalyst for hydrogenation of cinnamaldehyde into hydrocinnamaldehyde . *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 170 (2001) 155-163.
- Pinilla J.L. Descomposición catalítica de gas natural para la producción de hidrógeno y carbono. Tesis, (2008^a) Universidad de Zaragoza.
- Pinilla J.L., Suelves I., Lázaro M.J., Moliner R., Palacios J.M. Activity of NiCuAl catalyst in methane decomposition studied using a thermobalance and the structural changes in the Ni and the deposited carbon. *International Journal of Hydrogen Energy*, 33 (2008^b) 2515-2524.
- Planeix J.M., Coustel N., Coq B., Brotons V., Kumbhar P.S., Dutartre r., Geneste P., Bernier P., Ajayan P.M. Application of carbon nanotubes as supports in heterogeneous catalysis. *Journal of the American Chemical Society*, 116 (1994) 7935-7936.
- Reshetenko T.V., Avdeeva L.B., Ismagilov Z.R., Chuvilin A.L., Ushakov V.A. Carbon capacious Ni-Cu-Al₂O₃ catalysts for high-temperature methane decomposition. *Applied Catalysis A: General*, 247 (2003) 51-63.
- Rodríguez N.M. A review of catalytically grown carbon nanofibers. *Journal of Materials Research*, 8 (1993) 3233-3250.
- 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.
- Rodríguez N.M., Chambers A., Baker R.T.K. Catalytic engineering of carbon nanostructures. *Langmuir*, 11 (1995) 3862-3866.

- Rodríguez-Reinoso F. The role of carbon materials in heterogeneous catalysis. *Carbon*, 36 (1998) 159-175.
- Schmittinger W., Vahidi A. A review of the main parameters influencing long-term performance and durability of PEM fuel cells. *Journal of Power Sources*, 180 (2008) 1-14.
- Serp P., Corrias M., Kalck P. Carbon nanotubes and nanofibers in catalysis. *Applied Catalysis A: General*, 253 (2003) 337-358.
- Serp P. Carbon nanotubes and nanofibers in catalysis. Capítulo 9 de "Carbon materials for catalysis" Editado por P. Serp y J.L. Figueiredo. John Wiley & Sons, ISBN: 978-0-470-17885-0 (2009) New Jersey.
- Shaikhutdinov S.K., Avdeeva L.B., Goncharova O.V., Kochubey D.I., Novgorodov B.N., Plyasova L.M. Coprecipitated Ni-Al and Ni-Cu-Al catalysts for methane decomposition and carbon deposition. I. Genesis of calcined and reduced catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 126 (1995) 125-139.
- Shao Y., Liu J., Wang Y., Lin Y. Novel catalyst support materials for PEM fuel cells: current status and future prospects. *Journal of Materials Chemistry*, 19 (2009) 46-59.
- 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^a) 240-249.
- Snoeck J.W., Froment G.F., Fowles M. Kinetic study of the carbon filament formation by methane cracking on a nickel catalyst. *Journal of Catalysis*, 169 (1997^b) 250-262.
- Srinivasan Fuel cells. From fundamentals to applications. Springer, ISBN: 0-387-25116-2 (2006) Estados Unidos.
- Steigerwalt E.S., Deluga G.A., Cliffel D.E., Lukehart C.M. A Pt-Ru/Graphitic carbon nanofiber nanocomposite exhibiting high relative performance as a direct-methanol fuel cell anode catalyst. *Journal of Physical Chemistry B*, 105 (2001) 8097-8101.
- Steigerwalt E.S., Deluga G.A., Lukehart C.M. Pt-Ru/Carbon fiber nanocomposites: synthesis, characterization, and performance as anode catalysts of direct methanol fuel cells. A search for exceptional performance. *Journal of Physical Chemistry B*, 106 (2002) 760-766.
- Steigerwalt E.S., Deluga G.A., Lukehart C.M. Rapid preparation of Pt-Ru/graphitic carbon nanofiber nanocomposites as DMFC anode catalysts using microwave processing. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 3 (2003) 247-251.
- Suelves I., Lázaro M.J., Moliner R., Corbella B.M., Palacios J.M. Hydrogen production by thermo catalytic decomposition of methane on Ni-based catalysts: influence of operating

- conditions on catalyst deactivation and carbon characteristics. *International Journal of Hydrogen Energy*, 30 (2005) 1555-1567.
- 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.
- Tang H., Chen J., Nie L., Liu D., Deng W., Kuang Y., Yao S. High dispersion and electrocatalytic properties of platinum nanoparticles on graphitic carbon nanofibers (GCNFs). *Journal of Colloid and Interface Science*, 269 (2004) 26-31.
- Toebes M.L., Bitter J.H., Van Dillen A.J., De Jong K.P. Impact of the structure and reactivity of nickel particles on the catalytic growth of carbon nanofibers. *Catalysis Today*, 76 (2002) 33-42.
- Van der Lee M.K., Van Dillen A.J., Geus J.W., De Jong K.P., Bitter J.H. Catalytic growth of macroscopic carbon nanofiber bodies with high bulk density and high mechanical strength. *Carbon*, 44 (2006) 629-637.
- Vielstich W., Lamm A., Gasteiger H.A. *Handbook of fuel cells - Fundamentals, technology and applications*. John Wiley & Sons, ISBN: 0-471-49926-9 (2003).
- Yang R.T., Chen J.P. Mechanism of carbon filament growth on metal catalysts. *Journal of Catalysis*, 115 (1989) 52-64.
- Yang W., Yang S., Guo J., Sun G., Xin Q. Comparison of CNF and XC-72 carbon supported palladium electrocatalysts for magnesium air fuel cell. *Carbon*, 45 (2007) 397-401.
- Yuan F., Yu H.K., Ryu H. Preparation and characterization of carbon nanofibers as catalyst support material for PEMFC. *Electrochimica Acta*, 50 (2004) 685-691.
- Zaragoza-Martín F., Sopena-Escario D., Morallón E., Salinas-Martínez de Lecea C. Pt/carbon nanofibers electrocatalysts for fuel cells. Effect of the support oxidizing treatment. *Journal of Power Sources*, 171 (2007) 302-309.
- Zavarukhin S.G., Kuvshinov G.G. The kinetic model of formation of nanofibrous carbon from CH₄-H₂ mixture over a high-loaded nickel catalyst with consideration for the catalyst deactivation. *Applied Catalysis A: General*, 272 (2004) 219-227.
- Zhang Y., Smith K.J. A kinetic model of CH₄ decomposition and filamentous carbon formation on supported Co catalysts. *Journal of Catalysis*, 231 (2005) 354-364.
- Zhang S., Yuan X.Z., Hin J.N.C., Wang H., Friedrich K.A., Schulze M. A review of platinum-based catalyst layer degradation in proton exchange membrane fuel cells. *Journal of Power Sources*, 194 (2009) 588-600.

Zheng J.S., Zhang X.S., Li P., Zhu J., Zhou X.G., Yuan W.K. Effect of carbon nanofiber microstructure on oxygen reduction activity of supported palladium electrocatalyst. *Electrochemistry Communications*, 9 (2007) 895-900.

Zhu Y.A., Dai Y.C., Chen D., Yuan W.K. First-principles study of carbon diffusion in bulk nickel during the growth of fishbone-type carbon nanofibers. *Carbon*, 45 (2007^a) 21-27.

Zhu Y.A., Dai Y.C., Chen D., Yuan W.K. First-principles study of C chemisorption and diffusion on the surface and in the subsurfaces of Ni(111) during the growth of carbon nanofibers. *Surface Science*, 601 (2007^b) 1319-1325.

CAPÍTULO II

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

En este capítulo se describe el desarrollo experimental llevado a cabo para la obtención y estudio de nanofibras de carbono, los tratamientos a los que han sido sometidos dichos materiales, la síntesis de electrocatalizadores soportados sobre nanofibras de carbono, las técnicas de caracterización físico-química utilizadas y los análisis de actividad electrocatalítica realizados.

II.1. MÉTODOS DE SÍNTESIS Y TRATAMIENTO DE MATERIALES

II.1.1. Crecimiento de nanofibras de carbono

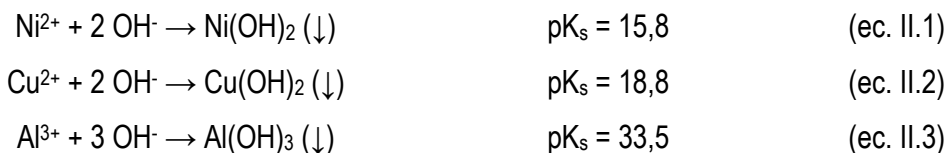
En primer lugar se describirá el procedimiento experimental para la obtención del catalizador de crecimiento de nanofibras de carbono (CNF) así como la instalación utilizada para llevar a cabo el estudio de la reacción de obtención de nanofibras de carbono mediante descomposición catalítica de metano.

II.1.1.1. Catalizador de crecimiento de nanofibras de carbono

El catalizador utilizado para el crecimiento de CNF es un catalizador masivo basado en níquel, con una pequeña cantidad de cobre y con alúmina como promotor textural. El método elegido para la obtención del catalizador es el de coprecipitación, consistente en la precipitación simultánea de los hidróxidos de los metales a partir de sus nitratos [Shaikhutdinov, 1995].

La composición del catalizador elegida fue de 78% de Ni, 6% de Cu y 16% de Al, en relación atómica. La elección de la composición del catalizador así como del método de obtención es fruto de trabajos anteriores del grupo de investigación, en los que se observó una elevada conversión de metano así como una alta estabilidad en el tiempo en comparación con otros métodos y composiciones estudiadas [Suelves 2006, Echegoyen 2007^b y 2007^c].

El método consiste en la disolución en agua de las cantidades apropiadas de los nitratos $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ y posterior adición de una disolución acuosa saturada de carbonato de sodio hasta alcanzar un pH igual a 7, con lo que se logra precipitar simultáneamente los correspondientes hidróxidos (ecuaciones II.1 a II.3):

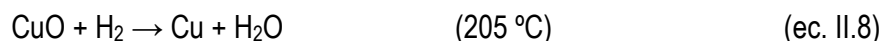
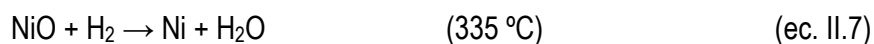


El sólido obtenido se filtra y se lava con abundante agua desionizada para secarlo posteriormente en estufa a 120°C durante al menos 24 horas. Posteriormente se lleva a

calcificación en una mufla a 450°C durante 8 horas, proceso en el que los hidróxidos pasan a sus óxidos correspondientes (ecuaciones II.4 a II.6):



De este modo se obtiene un sólido de color negro que llamaremos precursor del catalizador. Una masa conocida de este precursor se introduce en el reactor, previamente a cada ensayo de crecimiento, y se reduce en una corriente de hidrógeno (20 mL_{NTP}/min) a 550°C para obtener Ni y Cu metálicos (ecuaciones II.7 y II.8), que constituyen la fase catalíticamente activa en el proceso.



El óxido de aluminio permanece como tal y actúa de promotor textural en el catalizador, evitando la sinterización térmica del níquel, como se ha indicado en el capítulo introductorio.

II.1.1.2. Proceso de crecimiento de nanofibras de carbono

La reacción de descomposición catalítica de metano (ecuación II.9) se estudió en un reactor de lecho fijo a escala banco. El reactor es de tipo tubular, construido en cuarzo, de 16 mm de diámetro interno y 650 mm de longitud. Esta tipología de reactor integral nos permite obtener cantidades suficientes de material carbonoso para su estudio (del orden de gramos) con un buen control de variables como la temperatura o la velocidad espacial. Una representación esquemática del reactor, así como una fotografía de la instalación se pueden ver en las figuras II.1 y II.2, respectivamente.



El catalizador basado en níquel se tamizó y se utilizó la fracción de 100-200 μm en cada ensayo por sus ventajas en la posible operación en lecho fluidizado [Pinilla, 2008^a].

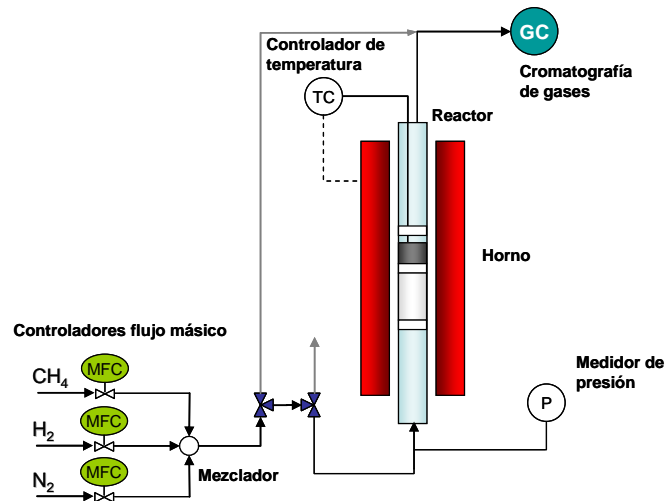


Figura II.1. Esquema del reactor utilizado para la obtención de nanofibras de carbono.

La planta consta de un controlador de flujo másico Bronkhorst para cada gas, un controlador de temperatura, que suministra la potencia al horno eléctrico, y al que va conectado un termopar de tipo K que se introduce en el reactor, un medidor de presión a la entrada y demás accesorios asociados para su correcto funcionamiento.

Los gases a la salida del reactor son analizados por cromatografía de gases con un micro-GC VARIAN CP 4900. Cualquier variación de temperatura en el reactor tuvo lugar pasando una corriente de nitrógeno de 50 mL_{NTP}/min.



Figura II.2. Imagen de la planta de producción de nanofibras de carbono.

II.1.2. Tratamientos de funcionalización y activación

II.1.2.1. Funcionalización de nanofibras de carbono

La finalidad de la funcionalización (en nuestro caso mediante oxidación) de las CNF es crear grupos oxigenados en la superficie de las nanofibras para disminuir el carácter hidrófobo de éstas y además facilitar el anclaje del precursor metálico al soporte carbonoso. Adicionalmente se puede considerar que se trata de un método de purificación desde el punto de vista de la eliminación del catalizador utilizado para el crecimiento de CNF [Ros, 2002; Toebes, 2004].

Los tratamientos se llevaron a cabo bajo unas condiciones que habían sido estudiadas de forma previa en el grupo de investigación para una CNF con unas determinadas características [Calvillo, 2009^b]. Se utilizaron dos temperaturas distintas (temperatura ambiente y temperatura de ebullición) y dos composiciones de agente oxidante (HNO_3 al 65% y mezcla 1:1 de HNO_3 y H_2SO_4). Típicamente se mezclaron 3 g de material carbonoso con 80 mL de agente oxidante (mezcla de ácidos en disolución acuosa).

El proceso de oxidación se llevó a cabo a reflujo en el montaje experimental cuya imagen puede verse en la [figura II.3](#). Una vez transcurridos 30 minutos, se filtró la suspensión a vacío y se lavó con agua desionizada hasta alcanzar un pH de 7. Una vez lavadas, las nanofibras oxidadas se secaron en estufa a 110 °C durante al menos 24 horas.



Figura II.3.- Imagen del montaje para la oxidación.

II.1.2.2. Activación de nanofibras de carbono

La finalidad del proceso de activación de un material de carbono es generalmente mejorar la porosidad del mismo mediante oxidación parcial controlada. De entre los tres principales tipos de agentes activantes en activación química más ampliamente utilizados, cloruro de cinc, ácido fosfórico e hidróxido de potasio, se eligió este último dado que parece ser el más apropiado para la activación de carbones de alto rango y altamente ordenados [Lozano-Castelló, 2001; Ansón, 2005].

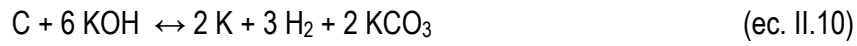
El proceso de activación química con hidróxido de potasio consiste en dos etapas. En la primera se lleva a cabo la mezcla íntima entre el agente activante, KOH, y la nanofibra de carbono. Para ello se empleó un método de impregnación en fase acuosa donde se mezclaron diferentes cantidades de KOH con una misma cantidad de CNF, añadiendo siempre una pequeña cantidad de agua desionizada para facilitar la impregnación. Esta mezcla se mantuvo en agitación durante dos horas y a 80 °C de temperatura. Una vez transcurrido dicho tiempo, cada una de las muestras sólidas se secó en estufa a 110 °C durante 48 horas con objeto de eliminar toda la humedad.

En una segunda etapa se lleva a cabo el proceso de activación propiamente dicha en la instalación que muestra la [figura II.4](#). Esta planta consta de un reactor tubular de lecho fijo construido en acero inoxidable de 15 mm de diámetro interno. Se colocó una cantidad de muestra en el reactor, se hizo pasar un flujo continuo de 200 mL_{NTP}/min de N₂ mientras se llevó a cabo un calentamiento controlado con una rampa de 5 °C/min hasta la temperatura consigna (600, 700 ó 800°C), la cual se mantuvo durante dos horas para posteriormente dejar enfriar el reactor.



Figura II.4.- Planta de activación química.

La reacción que da lugar a la activación química tiene lugar a temperaturas por encima de 400 °C. La reacción producida entre el carbono y el agente activante según bibliografía [Lillo-Ródenas, 2003] es (ecuación II.10):



Finalmente las nanofibras se lavaron primero con una disolución acuosa de ácido clorhídrico 0,1 M y posteriormente con abundante agua desionizada. Tras esto, se dejaron secar a 110 °C durante 24 h.

II.1.3. Síntesis y deposición de partículas metálicas sobre las CNF

En la bibliografía se recogen variadas metodologías de síntesis de catalizadores compuestos por metales nobles soportados sobre materiales de carbono. Hay numerosísimas variaciones de estas técnicas, que pueden adoptar en la literatura diferentes nombres, pero en esencia son similares y pueden clasificarse como variaciones de unos procedimientos básicos. De entre ellos cabe destacar el método de impregnación, el método coloidal y el método por microemulsión (tabla II.1). La elección de uno u otro método debe estar basada en las características del catalizador que se desea lograr y es función de los materiales de partida.

Tabla II.1. Resumen de métodos más utilizados en la bibliografía para la síntesis de catalizadores soportados.

Método	Medio	Estabilización	Reductor	Referencia
Impregnación	Agua	-	NaBH ₄ HCOOH H ₂ N ₂ H ₄ Na ₂ S ₂ O ₃	Carter, 1971 Lizcano, 2002 Salgado, 2004
Coloidal	Agua/Orgánico	Coloide	HOC ₂ H ₄ OH H ₂	Petrow, 1976 Watanabe, 1987 Stassi, 2006
Microemulsión	Orgánico	Surfactante	NaBH ₄ N ₂ H ₄	Boutonnet, 1982 Eriksson, 2004 Rojas, 2005

El método de impregnación se ha utilizado frecuentemente como un medio efectivo de preparación de catalizadores soportados debido a su sencillez. Consiste básicamente en la impregnación del soporte carbonoso con una disolución acuosa del precursor metálico y posterior adición del agente reductor. En general, los catalizadores preparados por impregnación presentan distribuciones de tamaño de partícula anchas, ya que el control del crecimiento de las nanopartículas resulta complejo, y es función, entre otras variables, de la estructura y la química superficiales del soporte.

Por otro lado, el método coloidal consiste en la preparación de coloides que contienen las nanopartículas metálicas, posterior reducción y deposición sobre el soporte. La estabilización de los coloides metálicos requiere la utilización de un agente protector (polímeros, copolímeros en bloque, disolventes, alcoholes de cadena larga, surfactantes,

etc.) que evita la agregación de los mismos [Bönnemann, 1996; Wang, 2000]. Como ventaja presenta un control más preciso del tamaño y distribución de las nanopartículas, pero por contra requiere de un mayor número de etapas y condiciones y tiene una menor eficiencia, en términos de pérdida de los metales nobles durante los repetidos procesos de filtrado y lavado.

Por último, el método de microemulsión aplicado a la síntesis de catalizadores soportados es relativamente reciente, aunque la utilización de estos sistemas en la síntesis de partículas metálicas nanométricas y monodispersas data ya de los años ochenta [Boutonnet, 1982; Capek, 2004]. Una microemulsión consiste en una dispersión ópticamente transparente de dos líquidos inmiscibles, como por ejemplo agua en un compuesto orgánico como n-heptano, con ayuda de una sustancia anfifílica (un surfactante), en lo que se denomina una microemulsión de agua en aceite (*water in oil*, *W/O*), o su viceversa (*oil in water O/W*) [Paul, 2001].

El precursor metálico, disuelto en la fase acuosa, se reduce en un espacio confinado rodeado de moléculas de surfactante, que puede considerarse como un reactor a nanoescala. Entre las ventajas de este método se pueden citar la obtención de una distribución de tamaños de partícula mucho más estrecha y de composición fácilmente controlable, en comparación con los métodos convencionales, y el control del tamaño de partícula con una adecuada selección de la composición de la microemulsión (particularmente de la relación agua/surfactante) [Solla-Gullón, 2003].

En este trabajo se han empleado dos metodologías distintas: impregnación con disolución en exceso (volumen mayor al volumen de poro del material carbonoso, **Imp**) y microemulsión (**Mic**). Los diversos protocolos de síntesis se describen a continuación:

Imp-BS. Impregnación y reducción con borohidruro de sodio [Lizcano, 2002]:

En primer lugar se dispersa el material de carbono en agua con ayuda de ultrasonidos durante al menos una hora. Posteriormente se adiciona una disolución 3 mM de H_2PtCl_6 ó 3 mM de H_2PtCl_6 y RuCl_3 (1:1) en agua, gota a gota, y en presencia de ultrasonidos. Las cantidades se ajustan en función de la carga de metal sobre carbono deseada (20-40 % en peso). Se eleva el pH de la mezcla hasta 5,0 añadiendo NaOH en disolución acuosa. Posteriormente se añade a la mezcla una disolución 25 mM de borohidruro de sodio (NaBH_4), el agente reductor, en una cantidad de al menos cuatro veces la estequiométrica, en presencia de ultrasonidos y a una temperatura inferior a 18°C.

Finalmente se filtra y lava el catalizador con abundante agua ultrapura, secándose posteriormente a 60°C durante una noche (figura II.5).

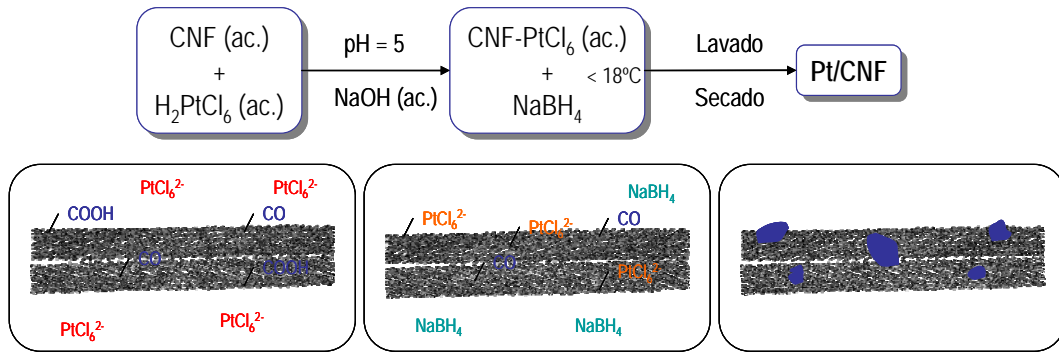


Figura II.5. Esquema de síntesis por impregnación y reducción con borohidruro de sodio (Imp-BS).

Imp-AF. Impregnación y reducción con ácido fórmico [Salgado, 2004]:

En primer lugar se dispersa el material de carbono en una disolución acuosa de ácido fórmico 2 M con ayuda de ultrasonidos. Se lleva la mezcla a 80°C en agitación y posteriormente se añade lentamente una disolución 4 mM de H₂PtCl₆ (o mezcla de H₂PtCl₆ y RuCl₃). Finalmente se filtra y lava el catalizador con abundante agua ultrapura y se seca a 60°C durante una noche (figura II.6).

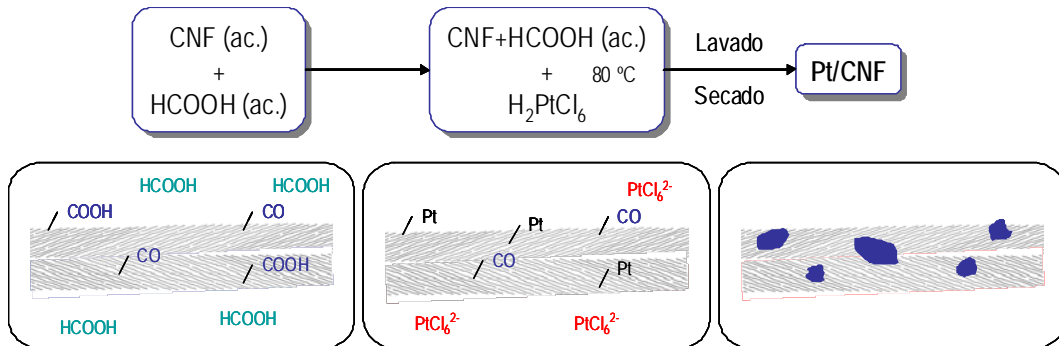


Figura II.6. Esquema de síntesis por impregnación y reducción con ácido fórmico (Imp-AF).

Mic-3. Microemulsión de tres componentes:

Se utilizaron dos protocolos distintos que, básicamente, difieren en el orden de adición del agente reductor y el soporte carbonoso. En el primero se obtienen nanopartículas metálicas en suspensión que se añaden al soporte [Wikander, 2007], mientras que en el segundo la reducción del precursor metálico tiene lugar en presencia del soporte carbonoso.

Protocolo 1 (Mic-3.1)

En primer lugar se prepara una microemulsión formada por la fase orgánica (n-heptano, Panreac PA), el surfactante (polietilenglicol dodecil éter, BrijTM 30, Aldrich), y la disolución acuosa 50 mM de precursor o precursores metálicos (H_2PtCl_6 y en su caso también RuCl_3). La cantidad de surfactante es de 16,5%vol en todos los casos. La relación molar agua/surfactante se varió entre 1 y 10. Se mantiene en agitación magnética durante dos horas. Posteriormente, se añade el agente reductor, NaBH_4 , lentamente a la microemulsión. Se probó la adición del NaBH_4 tanto en forma sólida como en disolución acuosa concentrada (0,5M). La suspensión de partículas de Pt formada se añade después lentamente a una dispersión del material de carbono en etanol en presencia de ultrasonidos. Finalmente el catalizador se filtra, se lava con etanol y con agua ultrapura, y se seca a 60°C durante una noche (figura II.7).

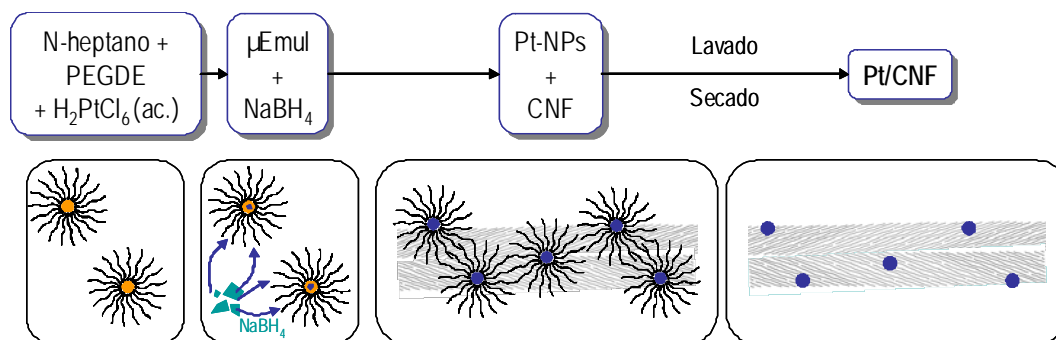


Figura II.7. Esquema de síntesis por microemulsión de tres componentes, protocolo 1 (Mic-3.1).

Protocolo 2 (Mic-3.2)

De la misma forma que en el protocolo 1, se prepara una microemulsión de n-heptano, surfactante (BrijTM 30) y el precursor o precursores metálicos. Antes de añadir el agente reductor, se dispersa el material de carbono en la microemulsión anterior con ayuda de ultrasonidos y se deja durante una hora. Después se añade el agente reductor, NaBH_4 , en forma sólida directa y muy lentamente sobre la mezcla anterior. Por último el catalizador se filtra, se lava con etanol y con agua ultrapura, y se seca a 60°C durante una noche (figura II.8).

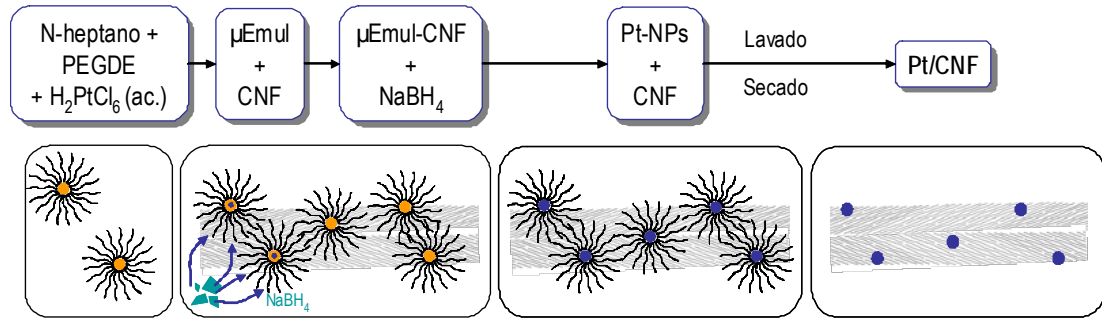


Figura II.8. Esquema de síntesis por microemulsión de tres componentes, protocolo 2 (Mic-3.2).

Mic-4. Microemulsión de cuatro componentes:

En este caso la microemulsión se prepara igual que en el caso anterior pero con una relación molar agua/surfactante sensiblemente mayor (33 mol/mol). Esta composición supondría una clara ventaja para su aplicación a escala industrial por la reducción de la cantidad de surfactante necesaria para generar la microemulsión con la misma cantidad de metal. No obstante, para lograr la formación de una microemulsión es necesaria la adición de un cuarto componente que actúa de co-surfactante, en nuestro caso 2-propanol. Con una pequeña cantidad (entre 5 y 8 moles de 2-propanol por cada mol de polietilenglicol dodecil éter) se logra la microemulsión (se vuelve ópticamente transparente). A partir de este paso se siguieron las mismas etapas que las descritas en el protocolo 1 de la microemulsión de tres componentes (figura II.9).

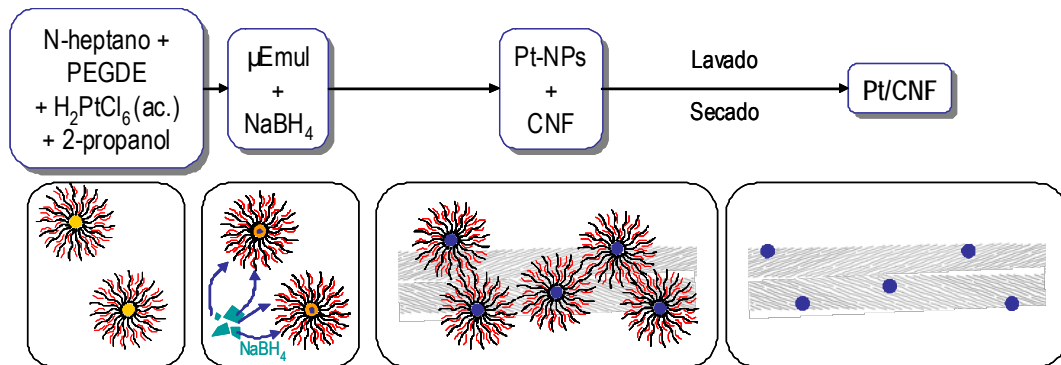


Figura II.9. Esquema de síntesis por microemulsión de cuatro componentes (Mic-4).

II.2. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN FÍSICO-QUÍMICA

II.2.1. Microscopía electrónica de barrido y de transmisión

Hay dos tipos básicos de microscopios electrónicos: el microscopio electrónico de barrido (Scanning Electron Microscope, SEM) y el microscopio electrónico de transmisión (Transmission Electron Microscope, TEM).

La microscopía SEM se basa en el bombardeo, mediante un haz de electrones, de la superficie de la muestra que se desea analizar. Si la muestra no es buena conductora eléctrica se suele recubrir con una película metálica o de carbono para evitar que ésta se cargue cuando sea irradiada. Este haz se focaliza sobre la superficie de la muestra de forma que realiza un barrido de la misma siguiendo una trayectoria de líneas paralelas.

Cuando el haz primario entra en contacto con la superficie de la muestra, se produce una interacción entre ambos, dando lugar a electrones secundarios y retrodispersados. Los primeros son electrones de baja energía (<50 eV) que resultan de la emisión por parte de los átomos constituyentes de la muestra (los más cercanos a la superficie), debido a la colisión con el haz incidente, y generan una imagen tridimensional de la muestra. Los electrones retrodispersados, sin embargo, son electrones del haz incidente que han interactuado (colisionado) con los átomos de la muestra y han sido reflejados. Éstos revelan diferencias en la composición química por diferencias de contraste.



Figura II.10. Microscopio electrónico de barrido Hitachi S-3400 N.

Esta técnica nos permite obtener información directa sobre la morfología, estructura y tamaño de las partículas de la muestra. En el presente trabajo, las

observaciones SEM se realizaron en el Servicio de Análisis del Instituto de Carboquímica, con un microscopio SEM EDX Hitachi S-3400 N de presión variable hasta 270 Pa (figura II.10). El instrumento cuenta además con un analizador de energía dispersiva de rayos X, técnica cuyas características se detallarán en el *apartado II.2.6*.

La microscopía TEM permite la observación de muestra con espesores de no más de un par de cientos de nanómetros. Un TEM dirige el haz de electrones hacia el objeto que se desea aumentar. Una parte de los electrones rebotan o son absorbidos por el objeto y otros lo atraviesan formando una imagen aumentada del espécimen. Los microscopios electrónicos de transmisión pueden aumentar un objeto hasta un millón de veces.

La microscopía TEM es especialmente útil por el alto contraste entre los átomos metálicos y ofrece información acerca del tamaño, distribución de tamaños, dispersión e incluso la morfología de las nanopartículas.

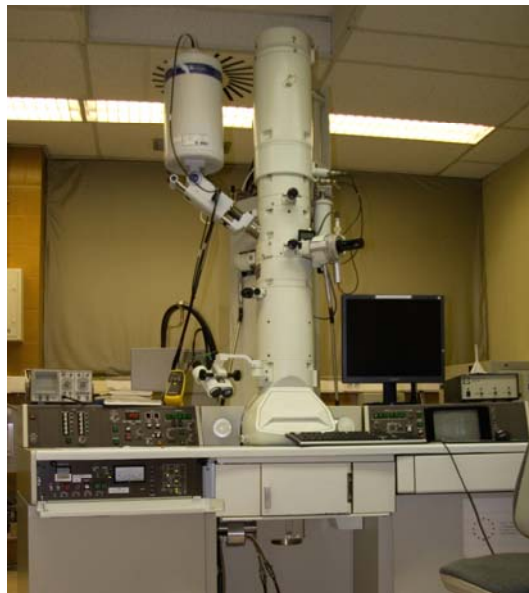


Figura II.11. Microscopio electrónico de transmisión Jeol-2000 FXII.

En esta tesis se utilizaron varios microscopios electrónicos en función de las disponibilidades en cada momento. Los equipos utilizados fueron:

Un JEOL-2000 FXII (200kV) con una resolución punto a punto de 0,28 nm, presente en el Servicio de Microscopía Electrónica del Centro Politécnico Superior, en la Universidad de Zaragoza (figura II.11).

Un JEOL JEM-2010F operando a 200kV, presente en la Facultad de Química de la Universidad de Barcelona, en colaboración con un proyecto de la Acción Estratégica de Nanociencia y Nanotecnología (NAN2004-09333-C05-01).

Un JEOL JEM-3010 operando a 300kV y con una resolución de 0,2 nm presente en el Instituto de Catálisis y Petroleoquímica (CSIC) de Madrid.

II.2.2. Difracción de rayos X

La difracción de rayos X o cristalografía de rayos X es una técnica consistente en hacer pasar un haz de rayos X a través de un cristal de la sustancia sujeta a estudio. El haz se escinde en varias direcciones debido a la simetría de la agrupación de átomos y, por difracción, da lugar a un patrón de intensidades que puede interpretarse según la ubicación de los átomos en el cristal, aplicando la ley de Bragg. Es una de las técnicas más utilizadas para dilucidar estructuras cristalinas, debido a su precisión y a la experiencia acumulada durante décadas, elementos que la hacen muy fiable.

Es especialmente útil para analizar la estructura cristalina de materiales de carbono dado que permite determinar el grado en que una determinada forma de carbono se aproxima a la estructura grafítica. El pico de difracción que aparece a $25-26^\circ$ (2θ), correspondiente a la familia de planos (002), se desplaza hacia ángulos más bajos (por tanto, espaciados más altos) y se ensancha al aumentar el grado de desorden. Por aplicación de la ley de Bragg (ecuación II.11) podemos calcular el distanciamiento entre grafenos ($c/2$, ver figura II.12), mientras que el tamaño de dominio cristalino en la dirección c (L_c , ver figura II.12) puede calcularse con la ecuación de Debye-Scherrer (ecuación II.12), ambas aplicadas al pico (002).

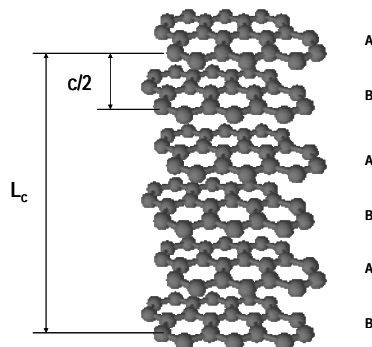


Figura II.12. Estructura cristalina hexagonal tipo Bernal (ABAB) del carbono grafítico.

$$c/2 = \frac{\lambda}{2 \operatorname{sen} \theta_{002}} \quad (\text{ec. II.11})$$

$$L_c = \frac{0,94\lambda}{\beta_{002} \cos \theta_{002}} \quad (\text{ec. II.12})$$

donde $c/2$ es el espaciado entre grafenos promedio, L_c es el tamaño de cristal promedio en dirección c , λ es la longitud de onda de la radiación (0,15406 nm), β_{002} es la anchura de pico a media altura, obtenida del ajuste del pico a una función pseudo-Voigt mediante el algoritmo de Marquardt y corregida la contribución del equipo, y θ_{002} es el valor del ángulo de difracción del pico.

Esta técnica ha sido también ampliamente utilizada en el estudio de las nanopartículas metálicas soportadas para dilucidar su estructura, cristalinidad, espaciamiento de red y tamaño de cristal. El tamaño promedio de cristal de Pt o de PtRu se calculó a partir del ensanchamiento y posición del pico (220) utilizando la ecuación de Scherrer (ecuación II.13):

$$d_{Pt} = \frac{0,94\lambda}{\beta_{220} \cos \theta_{220}} \quad (\text{ec. II.13})$$

donde d_{Pt} es el tamaño de cristal promedio, λ es la longitud de onda de la radiación (0,15406 nm), β_{220} es la anchura de pico a media altura, obtenida del ajuste del pico a una función pseudo-Voigt mediante el algoritmo de Marquardt y corregida la contribución del equipo, y θ_{220} es el valor del ángulo de difracción del pico. La elección del pico (220) se debe a la alta fiabilidad que supone en el análisis de catalizadores soportados en carbono, dado que en esta región ($2\theta = 67-68^\circ$) no se encuentran señales derivadas de las reflexiones de la estructura del carbono que sí aparecen alrededor de los picos (111) y (100).

Podemos calcular además el parámetro de red (a_{fcc}) a partir del mencionado pico mediante la ecuación II.14:

$$a_{fcc} = \frac{\sqrt{2}\lambda}{\operatorname{sen} \theta_{220}} \quad (\text{ec. II.14})$$

Por último podemos calcular el grado de aleación de composiciones binarias, en nuestro caso Pt-Ru, según una correlación empírica obtenida a partir de la ley de Vegard (ecuación II.15):

$$a_{\text{fcc}} = 0,38013 + 0,01249X_{\text{Pt}} \quad (\text{ec. II.15})$$

donde X_{Pt} es la fracción atómica de platino en la aleación PtRu.

En esta tesis se utilizaron dos difractómetros (figura II.13):

Un Bruker AXS D8 Advance, con configuración θ - θ y radiación Cu- $K\alpha$, presente en el Servicio de Análisis del Instituto de Carboquímica.

Un Philips X-pert 3710 con radiación Cu- $K\alpha$ operando a 40kV y 30mA, presente en el Istituto di Tecnologie Avanzate per l'Energia (CNR) en Messina, Italia, durante las dos estancias disfrutadas en el centro.



Figura II.13. Difractómetros de rayos X. Izda: Bruker AXS D8 Advance. Dcha: Philips X-pert 3710.

II.2.3. Espectroscopía Raman

La espectroscopía Raman es una herramienta estándar no destructiva muy útil en la caracterización de carbono cristalino y amorfo. Los espectros Raman se obtienen al irradiar una muestra con una potente fuente láser de radiación monocromática visible o infrarroja. Una pequeña porción de la luz es dispersada inelásticamente experimentando diversos cambios de frecuencia que son característicos del material analizado, e independientes de la

frecuencia de la radiación incidente. Como mucho, las intensidades de las líneas Raman son el 0,001% de la intensidad de la fuente y, en consecuencia, su detección y medida resulta más difícil que el espectro infrarrojo. Sin embargo es una técnica muy útil para el análisis de la estructura de materiales de carbono [Ferrari, 2000].

El espectro Raman de primer orden del grafito perfecto muestra una única banda de absorción a $1580\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$, denominada banda G, y que caracteriza todos los materiales grafiticos. El espectro Raman del grafito imperfecto, como aquel que se forma por una simple molienda, muestra una intensa banda adicional a una frecuencia inferior alrededor de 1350 cm^{-1} [Nakamizo, 1978]. Esta banda se asocia a la presencia de defectos cristalinos en los planos basales y se denomina generalmente banda D. Los distintos materiales carbonosos se caracterizan por la medida de la anchura de la banda D y la relación de intensidad I_D/I_G . Este parámetro se utiliza frecuentemente para determinar el tamaño de cristal en dirección paralela a los grafenos (L_a) de un material grafitico utilizando algunas de las fórmulas empíricas generalmente aceptadas [Tuinstra, 1970].

En esta tesis se utilizó un espectroscopio Micro-Raman confocal modelo Horiba Jobin Yvon HR800 UV (figura II.14), dotado con dos tipos de láser diferente (rojo y verde), óptica preparada para láser UV y detector CCD, presente en el Servicio de Análisis del Instituto de Carboquímica.



Figura II.14. Espectroscopio Raman Horiba Jobin Yvon HR800 UV.

II.2.4. Técnicas de reacción a temperatura programada y análisis termogravimétrico

El término técnicas de reacción a temperatura programada comprende un grupo bastante variado de técnicas de caracterización de materiales que se basan en el seguimiento de la evolución de la reacción del material sólido objeto de estudio con componentes de

una corriente gaseosa, en un dispositivo que permite variar de forma controlada la temperatura de la muestra con el tiempo.

En este trabajo se han utilizado la termogravimetría en atmósfera oxidante (TGA-aire) y la desorción a temperatura programada (TPD).

El análisis termogravimétrico en atmósfera oxidante (aire en nuestro caso) de un sólido de naturaleza carbonosa ofrece una información muy valiosa sobre su reactividad y resistencia a la oxidación, aspecto directamente relacionado con su estructura. Adicionalmente se utilizó esta técnica para la cuantificación de la concentración de metales tanto en las nanofibras de carbono (catalizador $\text{NiCuAl}_2\text{O}_3$), como en los catalizadores soportados sobre las mismas (Pt o PtRu).

Los análisis TGA-aire se llevaron a cabo en una termobalanza atmosférica Setaram (figura II.15), presente en el Servicio de Análisis del Instituto de Carboquímica. La velocidad de calentamiento fue de 5 ó 10 °C/min desde temperatura ambiente hasta 900°C.



Figura II.15. Termobalanza Setaram Setsys Evolution.

Para el estudio de la química superficial de los materiales de carbono se llevaron a cabo análisis de desorción a temperatura programada (TPD). El gas actúa como un mero portador de arrastre en procesos donde el sólido desprende, por desorción, uno o varios componentes que son analizados a la salida. La concentración de monóxido y dióxido de carbono de los gases de salida aportan de este modo información sobre la cantidad y naturaleza de los grupos oxigenados superficiales de los materiales de carbono estudiados.



Figura II.16. Equipo TPD Micromeritics Pulse Chemisorb 2700.

El proceso de desorción tuvo lugar utilizando un Micromeritics Pulse Chemisorb 2700 (figura II.16) con un reactor de cuarzo en U, con una corriente de helio de 30 mL_{NTP}/min, una velocidad de calentamiento de 10°C/min desde 150°C hasta 1050°C. Antes de cada ensayo, el sólido se deja durante quince minutos a la temperatura de inicio (150°C). La concentración de CO y CO₂ a la salida se analizó por cromatografía de gases en el Servicio de Análisis del Instituto de Carboquímica.

II.2.5. Fisorción de nitrógeno

La adsorción física de gases o vapores en sólidos es una de las técnicas más usadas para el estudio de la textura porosa de materiales de todo tipo, ofreciendo una valiosa información sobre su área superficial y su estructura porosa. En la práctica no son muchos los adsorbatos que poseen las características adecuadas para esta técnica, siendo el nitrógeno en su punto de ebullición (-196°C) el más utilizado con diferencia [Gregg, 1982], siendo especialmente útil en el análisis textural de materiales de carbono [Patrick, 1995].

El análisis de las isotermas de adsorción aporta una información muy interesante acerca de la estructura porosa de un sólido. El primer paso en su interpretación es la identificación de su forma y, a partir de ella, del posible mecanismo de adsorción. La mayor parte de las isotermas de adsorción pertenecen a uno de los seis grupos reconocidos por la IUPAC en 1985 [Sing, 1985]. Éstas pueden presentar ciclos de histéresis que en ocasiones pueden estar relacionados con determinadas estructuras porosas.

El modelo más común utilizado en la bibliografía para la determinación del área superficial, pese a sus conocidas limitaciones debidas a su excesiva simplificación, es el método BET (Brunauer, Emmett, Teller) [Brunauer, 1938; Sing, 2001], por lo que es el que se ha utilizado en el presente trabajo. Este método implica la determinación de la cantidad de un gas inerte, normalmente nitrógeno, requerido para formar una capa con un espesor mono molecular sobre la superficie de una muestra a una temperatura criogénica (-196°C). El área de la muestra se calcula utilizando el área conocida (a partir de otras consideraciones) ocupada por cada molécula de nitrógeno en esas condiciones.

Además del área superficial, con una isoterma de adsorción pueden calcularse el volumen de poro y la distribución de tamaños de poro utilizando un modelo apropiado. El volumen de poro se ha calculado a partir del método de un solo punto, la distribución de tamaños de poro a partir de la ecuación BJH (Barrett, Joyner y Halenda) [Barrett, 1951] en la isoterma de desorción, y el área y volumen de microporos a partir del método *t-plot*.

Estas pruebas se han llevado a cabo en el Servicio de Análisis del Instituto de Carboquímica, en el equipo para medidas volumétricas de adsorción Micromeritics ASAP 2020 (figura II.17).



Figura II.17. Equipo de adsorción de gases ASAP 2020.

II.2.6. Espectroscopía de energía dispersiva de rayos X

La espectroscopía de energía dispersiva de rayos X (EDX o EDS) es una técnica analítica, variante del conjunto de técnicas de fluorescencia, que utiliza un detector acoplado a un microscopio electrónico de barrido para microanálisis químico. Es posible obtener información de la composición elemental en una muestra sirviéndose de que cada

elemento produce energías características al ser irradiada por un cañón electrónico. Igualmente la cantidad relativa de cada elemento puede ser determinada a través de la relación de intensidades de los rayos X detectados. Esto es especialmente útil en la determinación de la composición elemental de Pt y Ru en las nanopartículas de PtRu. Los análisis se realizaron en el microscopio SEM del Instituto de Carboquímica que tiene un detector EDX Röntec XFlash de Si (Li).

II.2.7. Conductividad electrónica

La medida de la conductividad electrónica (o eléctrica) de materiales en polvo incluye generalmente su disposición espacial de tal manera que se garantice el contacto eléctrico entre las partículas que lo forman. La conductividad eléctrica resulta entonces de la combinación de la conductividad de las partículas individualmente y de los contactos entre ellas. Un modo de modificar el número y superficie de estos contactos interparticulares es someter a la muestra a presión. De esta forma al aumentar la presión, la resistencia al paso de la corriente eléctrica del conjunto disminuye.

Se diseñó y construyó un equipo para la disposición de la muestra y medida de la resistencia eléctrica (figura II.18) de mono análogo al publicado por Euler [Euler, 1978] y utilizado por Celzard y cols. en la medida de la conductividad eléctrica de negros de carbono [Celzard, 2002]. La muestra se dispone en un cilindro de PVC de 60 mm de longitud y pared gruesa con un diámetro interno de 8 mm. La muestra queda encerrada por una base de latón en su parte inferior y un émbolo de acero inoxidable en su parte superior, que puede desplazarse al aplicar presión sobre el mismo. El conjunto queda aislado eléctricamente del exterior y conectado eléctricamente a los instrumentos de medida.



Figura II.18. Equipo de medida de la conductividad eléctrica.

En cada ensayo se sitúa la cantidad deseada de sólido dentro de la cámara de compresión descrita y se somete a presiones variables con una prensa hidráulica. Para cada valor de presión aplicado se determina la altura de la muestra con un micrómetro de precisión ($\pm 0,01$ mm) marca Mitutoyo.

La resistencia eléctrica de la muestra (R_m) se calcula a partir de la representación de la caída de potencial frente a la corriente que circula a su través, aplicando potenciales variables, de modo que la corriente barre valores hasta 20 mA. La resistencia se calcula entonces del ajuste por mínimos cuadrados de la caída de potencial en la muestra representada frente a la corriente que circula por la misma, siguiendo la sencilla ley de Ohm. La corriente se calcula utilizando una resistencia calibrada (R_c), conectada en serie a la resistencia problema, como se esquematiza en la [figura II.19](#). De este modo la determinación de la caída de potencial no afecta a la corriente que circula por el circuito eléctrico puesto que el multímetro actúa como un circuito abierto. Antes de cada medida se determina la resistencia del sistema mediante un “blanco”, que básicamente incluye las resistencias de los cables y los contactos eléctricos (del orden de 0,10-0,15 Ω). La resistencia del sistema es descontada de la resistencia experimental determinada para la muestra.

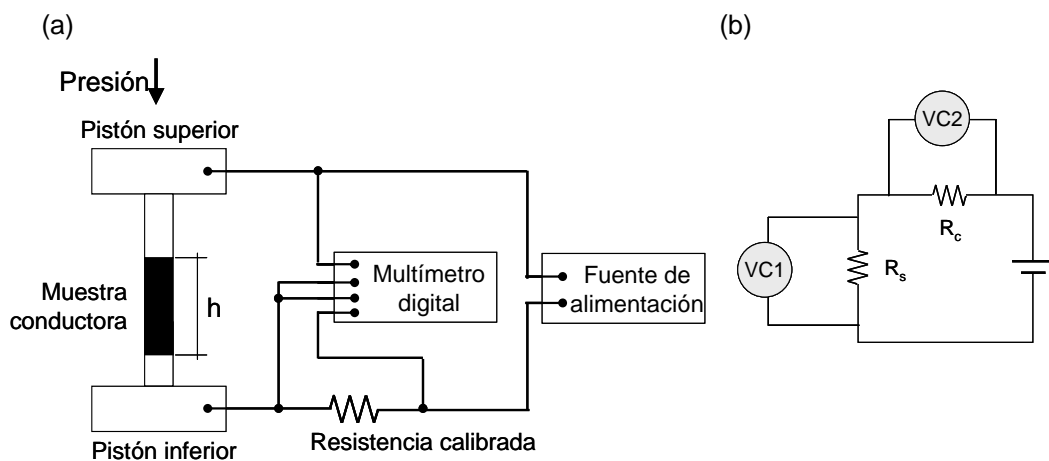


Figura II.19. (a) Esquema del dispositivo utilizado para la determinación de la conductividad eléctrica, (b) esquema eléctrico.

Con la geometría de la muestra (altura h y área A , $0,5 \text{ cm}^2$, del cilindro en el que queda conformada), se puede calcular la resistividad (ρ) y su inversa, la conductividad (σ) con la [ecuación II.16](#). Dichas medidas se efectuaron para valores de presión entre 0,5 MPa y 30 MPa.

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = \frac{h}{AR_m} \quad (\text{ec. II.16})$$

De manera sencilla se puede calcular además, la densidad aparente de la muestra para cada valor de presión aplicada a partir del volumen que ocupa ($A \cdot h$) y de la masa de la muestra, medida con anterioridad al ensayo, con precisión de 0,1 mg.

II.3. CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA

II.3.1. Dispositivos y configuraciones utilizadas

Para el análisis de la actividad electroquímica de los catalizadores sintetizados se llevaron a cabo ensayos en celda electroquímica convencional de tres electrodos, con dos configuraciones distintas, según el electrodo de trabajo utilizado.

Por un lado se utilizó un electrodo de trabajo consistente en un disco de carbón vítreo (GCWE), de 7 mm de diámetro, y pulimentado “a espejo” (figura II.20.(a)) con una dispersión de alúmina en agua, sobre el que se deposita la cantidad deseada de tinta, generalmente una alícuota de 40 μL . La tinta se compone del electrocatalizador objeto de estudio, el ionómero (Nafion[®]) y agua o agua-etanol, en las proporciones adecuadas (se detallarán en los capítulos correspondientes a los resultados), que se dispersa en un baño de ultrasonidos durante al menos 15 minutos. Se deja secar una gota sobre el GCWE bajo atmósfera de nitrógeno y 80°C (figura II.20.(b)). Durante las medidas de actividad, el disco de carbón vítreo se dispone formando un menisco con la disolución electrolítica, de modo que sólo la superficie cubierta del catalizador entra en contacto con la misma.

En esta configuración se utilizó un electrodo de referencia reversible de hidrógeno (RHE) fabricado en platino en un tubo de vidrio, cerrado por un extremo, y que se prepara en el momento de la medición, haciendo burbujear hidrógeno en una disolución de H_2SO_4 0,5M. Como contraelectrodo se utilizó una barra de carbón vítreo de 2 mm de diámetro y 65 mm de longitud. El potencióstato utilizado fue un Micro Autolab Type III (figura II.20.(c)).

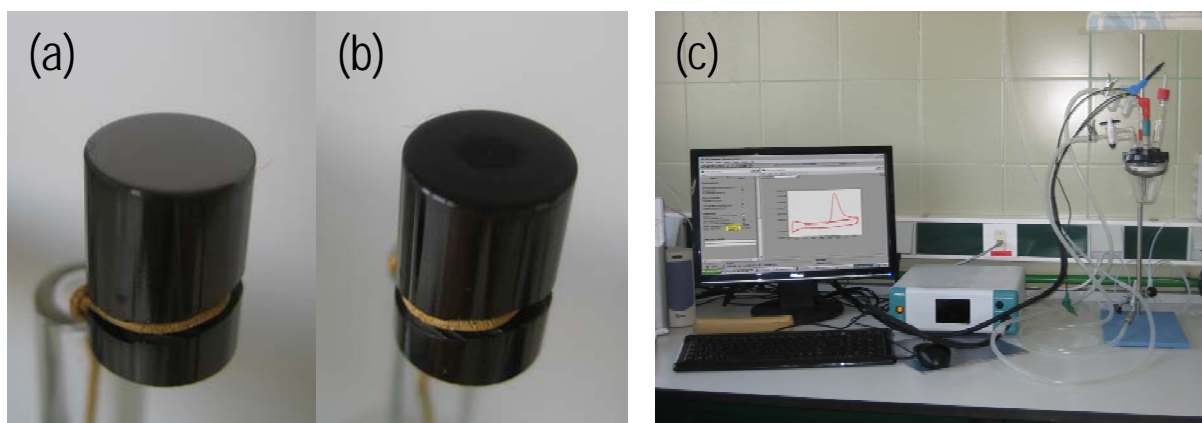


Figura II.20. Configuración de celda con GCWE. A la izquierda, detalle del GCWE (a) limpio y pulido, (b) con la capa de catalizador e ionómero. A la derecha (c), imagen de la celda (a la derecha de la imagen) y el potencióstato/galvanostato Micro Autolab (en el centro de la imagen).

Para los ensayos de actividad electroquímica en la reducción de oxígeno se utilizó un electrodo de difusión de gas en el ITAE-CNR de Messina (Italia) (figura II.21.(a)) y se diseñó y construyó un electrodo de difusión de gas adaptado a la instrumentación del Instituto de Carboquímica (figura II.21.(b)) [Srinivasan, 2006]. Esta tipología de electrodo nos permite el paso continuo de gas por el lado posterior del material bajo estudio, mientras que por el lado anterior está en contacto directo con la disolución electrolítica (figura II.21).

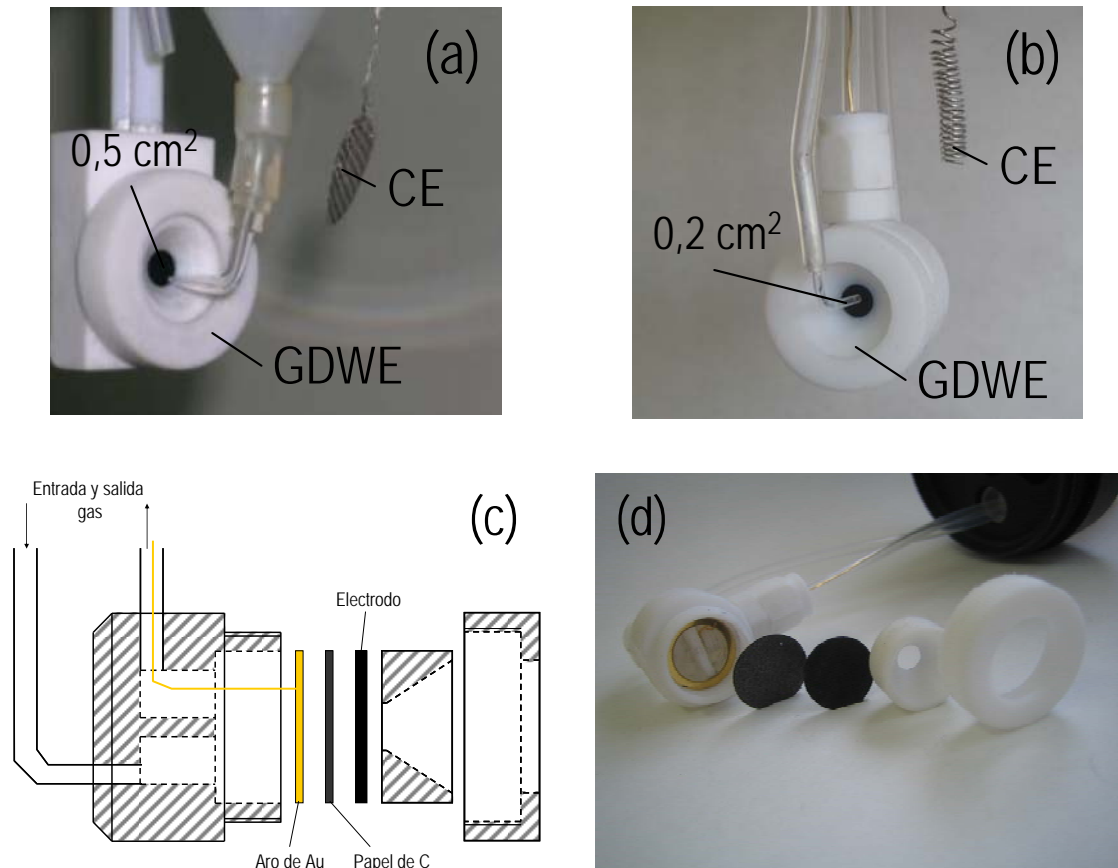


Figura II.21. Imágenes del electrodo de difusión de gas (GDWE) utilizado en (a) ITAE-CNR y (b) ICB-CSIC y las distintas partes del electrodo (c) esquema y (d) imagen.

Para esta configuración, los electrodos de difusión de gas se prepararon de acuerdo con el procedimiento descrito por Baglio y cols. [Baglio, 2005]. Brevemente, se prepara una tinta compuesta por la cantidad deseada de catalizador, disolución acuosa de Nafion (5 ó 10 wt%) y agua. Se dispersa en ultrasonidos a 80°C y se deja al menos 30 minutos para obtener una mezcla húmeda en forma de pasta o *slurry*. Posteriormente se dispersa dicha mezcla sobre una capa difusora hidrófoba comercial (ELAT-LT 1200W, ETEK), compuesta por una tela de carbono y una capa difusora, formada a su vez por un negro de carbono y

PTFE. Este tipo de GDL con alto contenido en PTFE se eligió para evitar problemas de inundación del electrodo GDWE. La cantidad de tinta se añade para lograr la carga de platino deseada ($\text{mg}_{\text{Pt}}/\text{cm}^2$) que se comprueba gravimétricamente tras la impregnación.

En esta configuración se utilizó un electrodo de referencia de mercurio/sulfato de mercurio (MSE) o de calomelanos saturado (SCE). Como contraelectrodo se utilizó platino en forma de malla (dispositivo del ITAE-CNR) o en forma de alambre de 0,5 mm de diámetro y 23 cm de longitud (dispositivo del ICB-CSIC).

II.3.2. Técnicas electroquímicas utilizadas para la evaluación de la actividad catalítica

Se utilizaron diversas técnicas en la caracterización electroquímica de los electrocatalizadores: voltamperometría cíclica (CV), voltamperometría lineal (LV) y cronoamperometría, que se diferencian entre sí en la variación del potencial aplicado frente al tiempo. También se utilizó la espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) y la técnica de interrupción de corriente, para la determinación de la contribución resistiva de carácter puramente óhmico.

Todas ellas se llevaron a cabo utilizando un potencióstato/galvanostato de la casa Autolab, bien el modelo Micro Autolab Type III o bien el modelo Autolab PGSTAT100, este último equipado con un analizador de respuesta en frecuencia (FRA) para medidas de impedancia AC. Los valores de potencial se refieren al electrodo reversible de hidrógeno (vs. RHE) a no ser que se indique lo contrario. Una completa descripción de los fundamentos y aplicaciones de todas estas técnicas se pueden consultar en la bibliografía especializada [Bard, 2001; Orazem, 2008; Wu, 2008] A continuación se resumen los distintos procedimientos utilizados:

Activación

De forma previa a la caracterización de un electrocatalizador, el electrodo se sometió a un proceso de activación electroquímica, mediante voltamperometría cíclica a una velocidad de barrido relativamente alta de 500 mV/s, en el electrolito base desaireado (H_2SO_4 0,5M) y a temperatura ambiente, hasta lograr un voltamperograma estable, sinónimo de que se ha logrado limpiar y activar la superficie del electrodo, lo que puede requerir del orden de 10 a 75 ciclos. Los valores de potencial entre los que tiene lugar el

ciclado son de +0,05 V y +1,10 V para los catalizadores de Pt/C, y de +0,05 V y +0,85 V para los catalizadores de PtRu/C. La [figura II.22](#) muestra el voltamperograma de un proceso de activación de un catalizador de Pt/C a modo de ejemplo, donde se puede observar cómo conforme avanza el número de ciclos aumenta el área de desorción de hidrógeno (indicada con la flecha) hasta que se logra una situación estable.

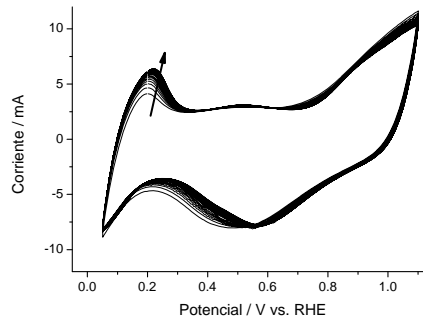


Figura II.22. Ejemplo de voltamperograma obtenido en la activación de un catalizador de Pt/C.

Voltamperometría cíclica

Consiste en el ciclado de potencial, generalmente a 20 mV/s ó 50 mV/s, entre dos valores de potencial dados y en el electrolito base (H_2SO_4 0,5M), registrando la corriente ([figura II.23](#)).

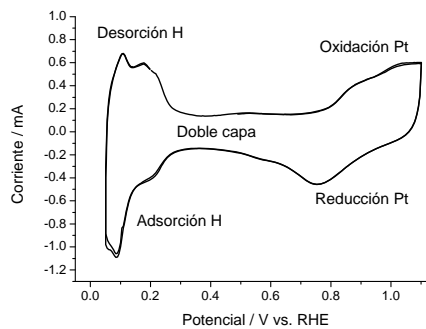


Figura II.23. Ejemplo de voltamperograma de un catalizador de Pt/C obtenido en el electrolito base a 20 mV/s.

Los valores de potencial entre los que tiene lugar el ciclado son de +0,05 V y +1,10 V para los catalizadores de Pt/C, y de +0,05 V y +0,85 V para los catalizadores de PtRu/C. En los catalizadores de platino, el voltamperograma permite el cálculo del área electroactiva ($\text{m}^2/\text{g}_{\text{Pt}}$) a partir de los picos de adsorción-desorción de hidrógeno, que aparecen entre 0,05 V y 0,4 V, aproximadamente.

Oxidación de monóxido de carbono (o stripping de CO)

La oxidación de monóxido de carbono (o *stripping* de CO de aquí en adelante) se llevó a cabo pasando una corriente de CO por la disolución electrolítica (ca. 100 cm³_{NTP}/min), con el electrodo de trabajo inmerso y aplicando un potencial de +0,2 V, con una duración de 10 minutos. Posteriormente se burbujeó nitrógeno durante 15 minutos para eliminar el CO disuelto en el electrolito.

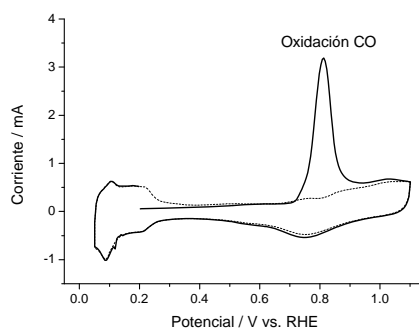


Figura II.24. Ejemplo de voltamperograma obtenido en un *stripping* de CO.

Finalmente se lleva a cabo una voltamperometría cíclica como la descrita anteriormente y una velocidad de barrido de 20 mV/s. En el primer ciclo se obtiene el pico de oxidación de CO, mientras que los siguientes ciclos presentan la misma forma que el voltamperograma en el electrolito base (figura II.24).

Voltamperometría cíclica en presencia de alcoholes

Los análisis de actividad electroquímica hacia la oxidación de alcoholes, metanol y etanol, se llevaron a cabo en una celda electroquímica de tres electrodos con la configuración de electrodo de trabajo de disco de carbón vítreo (*sección II.3.1*).

Para el estudio de la reacción de oxidación de metanol (MOR) y de etanol (EOR) se prepararon disoluciones de los mismos con una concentración 2 M en ácido sulfúrico 0,5 M. Para ello, se desaireó en primer lugar la disolución 0,5 M de H₂SO₄ (ac.) y posteriormente se adicionó la cantidad de alcohol correspondiente.

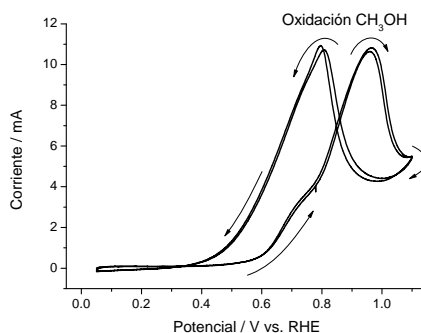


Figura II.25. Ejemplo de voltamperograma obtenido en la oxidación de metanol.

Los voltamperogramas se registraron a una velocidad de barrido de 20 mV/s entre los mismos valores de potencial que los utilizados en la voltamperometría cíclica en el electrolito base, registrándose de este modo los picos correspondientes a la oxidación del alcohol correspondiente (figura II.25).

Cronoamperometría en presencia de alcoholes

La estabilidad en el tiempo en la reacción de oxidación de alcoholes, metanol y etanol, se evaluó mediante cronoamperometría, técnica que consiste en aplicar un potencial constante en durante un determinado tiempo (generalmente unos 15 minutos) y registrar la corriente derivada de la oxidación del alcohol correspondiente (figura II.26).

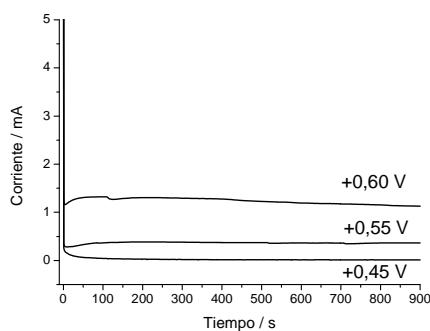


Figura II.26. Ejemplo de cronoamperograma obtenido en la oxidación de metanol.

Los cronoamperogramas se obtuvieron a valores de potencial cercanos a la zona de inicio de oxidación del alcohol, que en función del tipo de catalizador y la temperatura se encuentra entre +0,4 V y +0,6 V. La corriente disminuye paulatinamente con el tiempo, lo cual indica la estabilidad del catalizador en unas condiciones dadas.

Voltamperometría lineal o polarización

Los análisis de actividad electroquímica hacia la reducción de oxígeno (ORR) se llevaron a cabo mediante voltamperometría lineal o polarización, utilizando para ello el electrodo de difusión de gas (GDWE) y alimentando oxígeno o aire al mismo con un caudal de ca. $150 \text{ cm}^3_{\text{NTP}}/\text{min}$. El barrido lineal catódico de potencial comienza entonces en el valor de potencial a circuito abierto (OCV), que normalmente se encuentra entre +0,95 V y +0,99 V, hasta un potencial de +0,2-0,3 V (figura II.27).

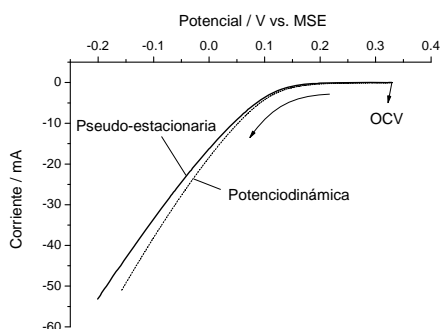


Figura II.27. Ejemplo de voltamperograma obtenido en la polarización en oxígeno.

Se utilizaron dos técnicas de barrido: la primera, potenciodinámica para verificar el estado del electrodo, con un barrido lineal a una velocidad de 20 mV/s; la segunda, para análisis de actividad, en régimen pseudo-estacionario, con paso de potencial de 0,5 mV, se deja que cada punto llegue al estado estacionario de corriente antes de cambiar al siguiente valor de potencial. A lo largo de la presentación de resultados, estas curvas se representarán como potencial frente a valor absoluto de corriente.

Espectroscopía de impedancia electroquímica

La aplicación de esta técnica, gracias a un analizador de respuesta en frecuencia (FRA), nos permite evaluar la resistencia de carácter óhmico así como la resistencia a la transferencia de carga de un electrodo. Se utilizó en el análisis de la actividad hacia ORR, por lo que a un potencial de +0,8 V y alimentando oxígeno, la frecuencia se varió entre 0,1 Hz y 100.000 Hz, registrando la componente real y la componente imaginaria de la impedancia en el denominado diagrama de Nyquist (figura II.28).

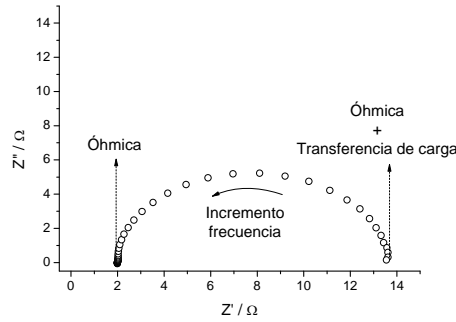


Figura II.28. Ejemplo de diagrama de Nyquist para un catalizador de Pt/C.

Interrupción de corriente

La resistencia de carácter óhmico también se evaluó mediante la técnica de interrupción de corriente, basada en que ante un corte repentino de la corriente eléctrica la variación de potencial puede dividirse en dos componentes: una componente instantánea, debida a la resistencia puramente óhmica ($\Delta E = iR$), que se manifiesta por un salto brusco de potencial, y una componente con variación exponencial, debida a la contribución del sobrepotencial de activación (cinética) y del sobrepotencial por concentración (transferencia de materia).

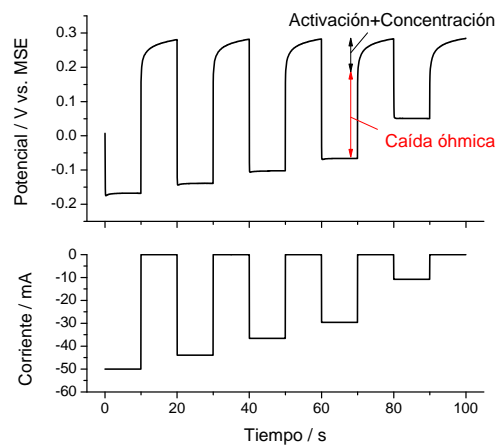


Figura II.29. Ejemplo de experimento de interrupción de corriente.

Se aplicaron diferentes valores de corriente, en forma de escalones, según la curva de polarización del catalizador en oxígeno (o aire) al electrodo de difusión de gas y se registraron los cambios instantáneos de potencial en intervalos de 5 microsegundos cuando la corriente se ve interrumpida repentinamente, como se ilustra en la [figura II.29](#).

II.3.3. Técnicas de degradación acelerada

Uno de los requisitos que debe presentar un electrocatalizador es una buena estabilidad en condiciones severas de trabajo, dado que el rendimiento se ve afectado por fenómenos de sinterizado y/o disolución de la fase activa (platino y aleaciones) o la corrosión del soporte carbonoso. Por este motivo se llevaron a cabo análisis de degradación acelerada, utilizando el electrodo de trabajo de difusión de gas (GDWE), con H_2SO_4 0,5 M como electrolito y alimentando un gas inerte al electrodo (nitrógeno).

Degradación por ciclado continuo de potencial

La degradación de la fase activa (platino) se evaluó mediante ciclado triangular continuo de potencial entre +0,6 V y +1,2 V, esto es, en la región donde el platino es menos estable, a una velocidad de 20 mV/s hasta completar un total de 1000 ciclos redox.

Degradación por corrosión del carbono

La degradación del soporte carbonoso se evaluó mediante cronoamperometría a un potencial constante de +1,2 V durante un tiempo variable desde 1,5 horas a 24 horas, en función del tipo de análisis deseado.

II.3.4. Ensayos en monocelda de metanol directo

Para los ensayos en monocelda se prepararon ensamblajes membrana-electrodos (MEAs) por un procedimiento de prensado en caliente a 130°C, situando los electrodos a cada lado de una membrana Nafion[®]-115 pretratada.

El MEA se instala en el sistema de celda sencilla de la [figura II.30](#) y posteriormente se conecta a la estación de ensayo que incluye una carga electrónica HP6060B y un potencióstato/galvanostato Autolab Metrohm PGSTAT100, equipado con analizador de respuesta en frecuencia (FRA) y un booster de 20 A. Todo el equipamiento se encuentra en el ITAE-CNR de Messina y las medidas fueron posibles gracias a dos estancias predoctorales.

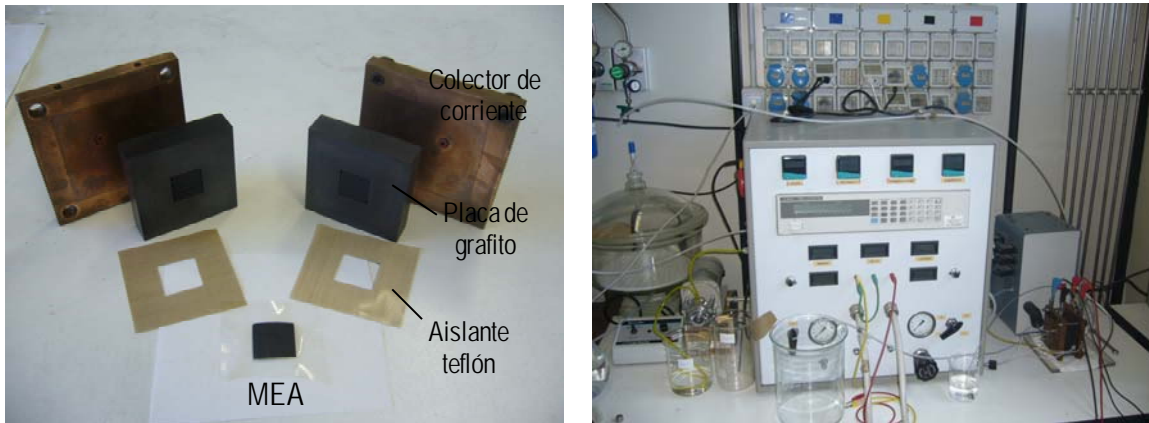


Figura II.30. Monocelda (izda.) y estación de ensayos (dcha.) del ITAE-CNR (Italia).

Las curvas de polarización se determinaron tanto por voltamperometría lineal como con el sistema de carga electrónica, alimentando metanol 2 M en agua al ánodo y oxígeno puro y seco al cátodo. La celda se encuentra calefactada y es por lo tanto posible la determinación de las curvas de polarización y espectroscopía de impedancia a valores diversos de temperatura, desde ambiente hasta 60°C en el caso de este trabajo.

Referencias bibliográficas

- Ansón A. Nanotubos de carbono: estructura porosa y sus implicaciones en el campo de la energía. Tesis, (2005) Universidad de Zaragoza.
- Baglio V., Di Blassi A., Aricò A.S., Antonucci V., Antonucci P.L., Nannetti F., Tricoli V. Investigation of the electrochemical behaviour in DMFCs of chabazite and clinoptilolite-based composite membranes. *Electrochimica Acta*, 50 (2005) 5181-5188.
- Bard A.J., Faulkner L.R. *Electrochemical methods. Fundamentals and applications*. Wiley, ISBN: 978-0-471-04372-0 (2001) Estados Unidos.
- Barrett E.P., Joyner L.G., Halenda P.P. The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms. *Journal of the American Chemical Society*, 73 (1951) 373-380.
- Bönnemann H., Braun G., Brijoux W., Brinkmann R., Schulze Tilling A., Seevogel K., Siepen K. Nanoscale colloidal metals and alloys stabilized by solvents and surfactants. *Journal of Organometallic Chemistry*, 520 (1996) 143-162.
- Boutonnet M., Kizling J., Stenius P., Maire G. The preparation of monodisperse colloidal metal particles from microemulsions. *Colloids and Surfaces*, 5 (1982) 209-225.
- Brunauer S., Emmett P.H., Teller E. Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of the American Chemical Society*, 60 (1938) 309-319.
- Calvillo L., Lázaro M.J., Suelves I., Echegoyen Y., Bordejé E.G., Moliner R. Study of the surface chemistry of modified carbon nanofibers by oxidation treatments in liquid phase. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 9 (2009) 4164-4169.
- Capek I. Preparation of metal nanoparticles in water-in-oil (w/o) microemulsions. *Advances in Colloid and Interface Science*, 110 (2004) 49-74.
- Carter J.L., Cusumano J.A., Sinfelt J.H. Hydrogenolysis of n-heptane over unsupported metals. *Journal of Catalysis*, 20 (1971) 223-229.
- Celzard A., Maréché J.F., Payot F., Furdin G. Electrical conductivity of carbonaceous powders. *Carbon*, 40 (2002) 2801-2815.
- Echegoyen Y., Suelves I., Lázaro M.J., Moliner R., Palacios J.M. Hydrogen production by thermocatalytic decomposition of methane over Ni-Al and Ni-Cu-Al catalysts: Effect of calcination temperature. *Journal of Power Sources*, 169 (2007^b) 150-157.
- Echegoyen Y. Producción de hidrógeno por descomposición térmica catalítica de metano. Desarrollo de catalizadores basados en níquel. Tesis, (2007^c) Universidad de Zaragoza.

- Eriksson S., Nylén U., Rojas S., Boutonnet M. Preparation of catalysts from microemulsions and their applications in heterogeneous catalysis. *Applied Catalysis A: General*, 265 (2004) 207-219.
- Euler K.J. The conductivity of compressed powders. A review. *Journal of Power Sources*, 3 (1978) 117-136.
- Ferrari A.C., Robertson J. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon. *Physical Review B*, 61 (2000) 14095-14107.
- Gregg S.J., Sing K.S.W. Adsorption, surface area and porosity. Academic Press, ISBN: 0123009561 (1982) Reino Unido.
- Lillo-Ródenas M.A., Cazorla-Amorós D., Linares-Solano A. Understanding chemical reactions between carbons and NaOH and KOH: An insight into the chemical activation mechanism. *Carbon*, 41 (2003) 267-275.
- Lizcano-Valbuena W.H., Paganin V.A., González E.R. Methanol electro-oxidation on gas diffusion electrodes prepared with Pt-Ru/C catalysts. *Electrochimica Acta*, 47 (2002) 3715-3722.
- Lozano-Castelló D., Lillo-Ródenas M.A., Cazorla-Amorós D., Linares-Solano A. Preparation of activated carbons from Spanish anthracite. I: Activation by KOH. *Carbon*, 39 (2001) 741-749.
- Nakamizo M., Honda H., Inagaki M. Raman spectra of ground natural graphite. *Carbon*, 16 (1978) 281-283.
- Orazem M.E., Tribollet B. Electrochemical impedance spectroscopy. Wiley, ISBN: 978-0-470-04140-6 (2008) Estados Unidos.
- Patrick J.W. Porosity in carbons. Edward Arnold, ISBN: 0 340 544732 (1995) Reino Unido.
- Paul B.K., Moulik S.P. Uses and applications of microemulsions. *Current Science*, 80 (2001) 990-1001.
- Petrow H.G., Allen R.J. Catalytic platinum metal particles on a substrate and method of preparing the catalyst. US Patent 3992331, (1976).
- Pinilla J.L. Descomposición catalítica de gas natural para la producción de hidrógeno y carbono. Tesis, (2008^a) Universidad de Zaragoza.
- Rojas S., García-García F.J., Järas S., Martínez-Huerta M.V., Fierro J.L.G., Boutonnet M. Preparation of carbon supported Pt and PtRu nanoparticles from microemulsion: electrocatalysts for fuel cell applications. *Applied Catalysis A: General*, 285 (2005) 24-35.
- Ros T.G. Rhodium complexes and particles on carbon nanofibres. Tesis, (2002) University of Utrecht.

- Salgado J.R.C., Antolini E., González E.R. Structure and activity of carbon-supported Pt–Co electrocatalysts for oxygen reduction. *Journal of Physical Chemistry B*, 108 (2004) 17767-17774.
- Shaikhutdinov S.K., Avdeeva L.B., Goncharova O.V., Kochubey D.I., Novgorodov B.N., Plyasova L.M. Coprecipitated Ni–Al and Ni–Cu–Al catalysts for methane decomposition and carbon deposition. I. Genesis of calcined and reduced catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 126 (1995) 125-139.
- Sing K.S.W., Everett D.H., Haul R.A.W., Moscov L., Pierotti R.A., Rouquérol J., Siemienińska T. Reporting physisorption data for gas/solid systems. *Pure & Applied Chemistry*, 57 (1985) 603-619.
- Sing K. The use of nitrogen adsorption for the characterisation of porous materials. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 187-188 (2001) 3-9.
- Solla-Gullón J. Caracterización y comportamiento electroquímico de nanopartículas metálicas preparadas en microemulsión. Tesis, (2003) Universidad de Alicante.
- Srinivasan Fuel cells. From fundamentals to applications. Springer, ISBN: 0-387-25116-2 (2006) Estados Unidos.
- Stassi A., D'Urso C., Baglio V., Di Blasi A., Antonucci V., Aricò A.S., Castro Luna A.M., Bonesi A., Triaca W.E. Electrocatalytic behaviour for oxygen reduction reaction of small nanostructured crystalline bimetallic Pt–M supported catalysts. *Journal of Applied Electrochemistry*, 36 (2006) 1143-1149.
- 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.
- Toebes M.L. Carbon Nanofibers as Catalyst Support for Noble Metals. Tesis, (2004) University of Utrecht.
- Tuinstra F., Koenig J.L. Raman spectrum of graphite. *Journal of Chemical Physics*, 53 (1970) 1126-1130.
- Wang Y., Ren J., Deng K., Gui L., Tang Y. Preparation of tractable platinum, rhodium, and ruthenium nanoclusters with small particle size in organic media. *Chemistry of Materials*, 12 (2000) 1622-1627.
- Watanabe M., Uchida M., Motoo S. Preparation of highly dispersed Pt+Ru alloy clusters and the activity for the electrooxidation of methanol. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 229 (1987) 395-406.

- Wikander K., Hungria A.B., Midgley P.A., Palmqvist A.E.C., Holmberg K., Thomas J.M. Incorporation of platinum nanoparticles in ordered mesoporous carbon. *Journal of Colloid and Interface Science*, 305 (2007) 204-208.
- Wu J., Yuan X.Z., Wang H., Blanco M., Martin J.J., Zhang J. Diagnostic tools in PEM fuel cell research: Part I Electrochemical techniques. *International Journal of Hydrogen Energy*, 33 (2008) 1735-1746.

**ESTRUCTURA Y PROPIEDADES DE LAS
NANOFIBRAS DE CARBONO: EFECTO DE LAS
CONDICIONES DE SÍNTESIS**

Este capítulo describe la influencia de las condiciones de crecimiento de nanofibras de carbono sobre sus propiedades estructurales, morfológicas, texturales y físico-químicas. En él se verá cómo la temperatura es la variable de mayor influencia sobre las características del material carbonoso. Se prestará una especial atención a la determinación de la conductividad electrónica, dada su importancia en varias de las aplicaciones en las que se plantea la utilización de este tipo de material.

III.1. INTRODUCCIÓN

El estudio de la estructura y las propiedades de nanoestructuras carbonosas como los nanotubos y las nanofibras de carbono ha despertado un creciente interés en los últimos años, dadas las potenciales aplicaciones de estos materiales en numerosos campos, que van desde la electrónica hasta la catálisis.

Rodríguez y cols. [Rodríguez, 1993 y 1995] resumieron el estado del conocimiento al inicio de la década de 1990 sobre algunas de las propiedades de las nanofibras de carbono, destacando que la composición del catalizador, la temperatura de reacción y la composición del gas portador de carbono pueden influir sobre ciertas características como la morfología de las CNF, su diámetro, su estructura más o menos cristalina, su densidad y algunas propiedades mecánicas y eléctricas.

Posteriormente, los estudios llevados a cabo en el Instituto de Catálisis Boreskov (Novosibirsk, Rusia) y en la Universidad de Utrecht (Países Bajos) durante las últimas dos décadas han ampliado el conocimiento sobre las propiedades de las CNF. Se ha comprobado por ejemplo que las capas grafénicas, distanciadas entre sí unos 0,34 nm, crecen paralelas a las caras cristalinas del metal en el que se produce la precipitación del carbono, obteniendo una superficie rugosa formada por los extremos de dichas capas [Shaikhutdinov, 1996; Fenelonov, 1997].

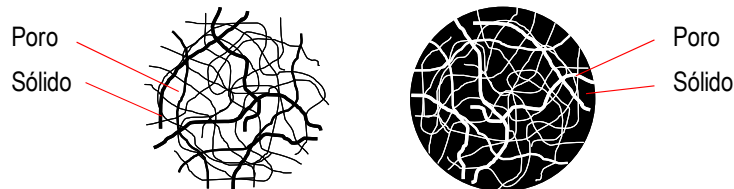


Figura III.1. Representación de la estructura porosa de nanofibras de carbono (izquierda) y soporte convencional (derecha).

Además de las características del catalizador, la composición del gas y la temperatura intervienen también en el diámetro de las nanofibras [Kuvshinov, 1998], y en consecuencia tienen influencia sobre otras propiedades como la textura, la densidad, la resistencia mecánica, etc. La textura es altamente mesoporosa, siendo los “poros” el resultado del espacio entre las nanofibras, al contrario de lo que ocurre en los soportes convencionales, lo cual se intenta ilustrar en la figura III.1. El área superficial de las nanofibras, prácticamente externa dada su peculiar estructura porosa, es función, entre otras variables, de la composición del catalizador de crecimiento, pudiendo aumentar desde

180 m²/g hasta casi 290 m²/g cuando introducimos cantidades crecientes de cobre (8% y 45% respectivamente) en un catalizador basado en níquel [Reshетенko, 2003^a y 2003^b].

El uso de distintas fuentes de carbono (CH₄, CO, C₂H₄) o de un soporte para el catalizador de Ni condiciona también las propiedades de las CNF, alcanzando áreas superficiales hasta cuatro veces mayores al usar un catalizador soportado frente a un catalizador masivo [Toebe, 2002]. Las partículas metálicas presentan un tamaño menor que las no soportadas, resultando en filamentos de menor diámetro y, así, mayor superficie específica. En general se pueden obtener valores de área de entre 50 m²/g y 300 m²/g.

Chen y cols. [Chen, 2005] obtuvieron una relación directa entre el diámetro de las CNF y el diámetro de las partículas de Ni a partir de las cuales crecían. Además observaron la presencia de un valor óptimo para la concentración de H₂ en la entrada en términos de rendimiento de la reacción. Utilizaron para su estudio catalizadores comerciales de Ni soportado y CH₄ en una termobalanza. El mismo grupo de investigación estudió la influencia de la concentración de H₂, la velocidad espacial y la temperatura en la descomposición de C₂H₄ [Yu, 2005], concluyendo que la calidad de las CNF es inversamente proporcional a la productividad del proceso, es decir, cuando se obtienen grandes cantidades de CNF su calidad se ve afectada negativamente.

Romero y cols. [Romero, 2007 y 2008] llevaron a cabo un estudio paramétrico de la influencia de las condiciones de crecimiento sobre las propiedades texturales, morfológicas y estructurales de las CNFs en la descomposición de etileno sobre catalizadores metálicos (Ni, Fe y Co) soportados sobre CNFs y sobre zeolitas. El rendimiento hacia carbono aumenta en el orden Fe < Co < Ni, siendo muy significativos los efectos del uso de uno u otro metal sobre el proceso. En estos trabajos se concluye que es necesaria una óptima selección de la temperatura y de la concentración de hidrógeno para lograr las propiedades deseadas, siendo insignificante la influencia del caudal de gas.

En resumen, para cada par catalizador-fuente de carbono se hace necesario un estudio para obtener las condiciones óptimas de crecimiento que den lugar a un material con unas propiedades específicas. Las variables que condicionan las propiedades de las CNF son numerosas: la composición del catalizador y su preparación, la fuente de carbono, la temperatura, la composición del gas reactante, el tiempo de reacción, el tipo de reactor, etc.

La utilización de un soporte en el catalizador de crecimiento permite una mayor flexibilidad en la modificación de las propiedades de las CNF, obteniendo generalmente

mejores características. Sin embargo, puede resultar un inconveniente, ya que tanto el catalizador como el soporte permanecen íntimamente mezclados con las nanofibras, siendo necesario un proceso adicional de purificación. El uso de catalizadores masivos constituye en este sentido una ventaja ya que la cantidad relativa de catalizador puede ser suficientemente baja para no considerarse necesaria una etapa posterior para su eliminación. En cuanto a la introducción de un segundo metal al catalizador de crecimiento, la estabilidad mejora considerablemente, con lo que parecen claras las virtudes derivadas de su uso. La introducción de cobre en la estructura del níquel modifica los centros activos de la habitual estructura cubooctaédrica a una estructura quasi-octaédrica, incrementándose el número de planos (111) disponibles para la segregación del carbono [Reshetenko, 2003^a].

Hasta el momento, el estudio de las propiedades de las CNF se ha centrado sobretodo en su morfología y en la estructura y disposición de las capas grafénicas. Son pocos los trabajos que tratan de propiedades referentes a la textura (área superficial, volumen y distribución de poros) o la conductividad eléctrica, y generalmente no incluyen otras propiedades como la estructura cristalina, muy importantes para un gran número de aplicaciones.

III.2. EFECTO DE LA TEMPERATURA DE SÍNTESIS

III.2.1. Proceso de crecimiento de nanofibras de carbono

En una primera serie de ensayos se estudió el efecto de la temperatura, entre 550 °C y 800 °C, en la reacción de crecimiento de CNF (ecuación III.1):



La temperatura es con diferencia la variable de mayor importancia en cuanto a modificación de las propiedades del producto carbonoso obtenido, como se verá a lo largo del capítulo, y es por ello que se ha profundizado en su análisis. En la figura III.2 se representa la conversión de metano a la salida del reactor para las diferentes temperaturas ensayadas y un flujo de gas de $4 \text{ L}_{\text{NTP}}/\text{g}_{\text{pc}} \text{ h}$, que se corresponde con una velocidad espacial inicial de ca. 6000 h^{-1} (25°C, 1atm). Debemos tener presente que el tiempo de contacto del gas con el sólido es diferente para cada temperatura (disminuye con la temperatura) y además, en este tipo de reacción en la que uno de los productos es sólido, el tiempo de residencia cambia con el tiempo debido a la expansión del lecho conforme transcurre la reacción y se forma carbono (aumenta con el tiempo).

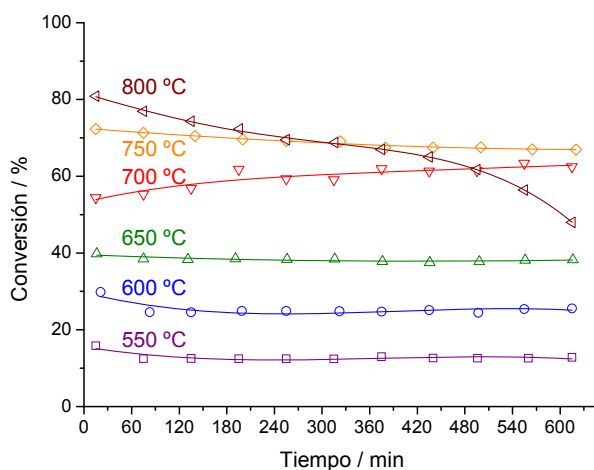


Figura III.2. Conversión de metano a la salida del reactor

Como era de esperar, un aumento de la temperatura conlleva una mayor conversión de metano, debido a un efecto combinado de la termodinámica de la reacción, ya que la

conversión en equilibrio es mayor cuanto mayor es la temperatura [Villacampa, 2003], y de la cinética de la reacción, debido al aumento de la velocidad de reacción derivado de la mayor velocidad de difusión del carbono en la partícula metálica [De Bockx, 1985]. Excepto a 800°C, en el resto de ensayos los valores de conversión se mantienen aproximadamente estables en el tiempo al menos durante las diez primeras horas de reacción, indicando que el catalizador no se desactiva. Esto conlleva un crecimiento a velocidad aproximadamente constante de las nanofibras y como consecuencia, se espera un crecimiento homogéneo a lo largo de cada filamento. En cambio, a 800°C se observa una paulatina disminución de la conversión con el tiempo, que es debida a la encapsulación de las partículas metálicas por el carbono depositado, que es la causa más frecuente de desactivación en este tipo de proceso.

A partir de los datos de conversión se calculó la masa de carbono depositada por unidad de masa de precursor catalítico $((\text{NiO})_{39}(\text{CuO})_3(\text{Al}_2\text{O}_3)_4)$ frente al tiempo de reacción, para cada una de las temperaturas ensayadas (figura III.3). Los datos obtenidos se correlacionan bien con la masa de carbono determinada en balanza después del proceso de síntesis, con un error menor de $\pm 0,2$ g de carbono.

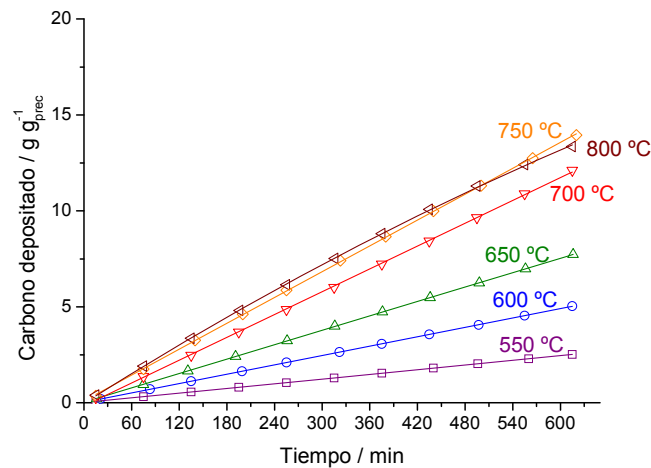


Fig. III.3. Cantidad de carbono depositado

Como se puede observar, un aumento de la temperatura conlleva un aumento de la velocidad de precipitación de carbono, consecuencia de una mayor conversión de metano. La velocidad de deposición es prácticamente constante durante las diez horas de experimento para todas las temperaturas salvo para 800°C, donde decrece con el tiempo.

Se ha realizado un balance de materia para calcular diversos parámetros que nos ofrecen información acerca de la velocidad de crecimiento del material carbonoso, así como de la eficiencia en la conversión del reactante. Así, se muestran en la [tabla III.1](#) las cantidades de carbono depositado por unidad de masa de precursor catalítico (g_C/g_{pc}), la velocidad de deposición, también normalizada ($mg_C/g_{pc} \text{ min}$) y la conversión promedio de metano.

Tabla III.1. Carbono depositado en 620 min, velocidad de deposición y conversión promedio de metano.

Temperatura °C	Cantidad de carbono g_C/g_{pc}	Velocidad crecimiento $mg_C/g_{pc} \text{ min}$	Conversión metano %
550	2,5	4,1	12,7
600	5,0	8,1	25,1
650	7,7	12,5	38,2
700	11,3	18,3	57,7
750	14,0	22,4	68,7
800	13,3	21,8*	66,4*

* Calculada como promedio a lo largo del proceso en las primeras diez horas.

Como se puede ver, la conversión de metano aumenta desde aprox. 13% a 550°C hasta aprox. 69% a 750°C, mientras que a 800°C, aunque la conversión inicial es mayor ([figura III.2](#)), el promedio a las diez horas disminuye puesto que se produce la desactivación paulatina del catalizador. Una mayor conversión implica, para las mismas condiciones de velocidad espacial, una mayor velocidad de crecimiento de las CNFs. Así, mientras que a 550°C se depositan 4,1 $mg_C/g_{pc} \text{ min}$, a 750°C se depositan más de cinco veces esta cantidad: 22,4 $mg_C/g_{pc} \text{ min}$.

Con un tiempo de reacción constante, las nanofibras obtenidas a distintas temperaturas presentan diferentes contenidos de carbono. Si buscamos nanofibras de carbono con el mismo contenido en carbono podemos adaptar el tiempo de reacción, siempre que se mantengan las actividades en la conversión de metano, para lograr un contenido en carbono deseado. El tiempo de reacción límite vendrá dado en este caso por la desactivación del catalizador, generalmente por encapsulación, fenómeno que ha sido descrito en trabajos previos del grupo de investigación [[Pinilla, 2008](#)], resultando en unas capacidades de varios cientos de gramos de carbono por gramo de precursor catalítico y unos tiempos de reacción de varias decenas de horas.

III.2.2. Morfología y estructura de las nanofibras de carbono

III.2.2.1. Microscopía electrónica

El carbono depositado a diferentes temperaturas mostró en todos los casos la morfología filamentososa característica de las nanofibras de carbono, como se puede observar en las imágenes SEM de la [figura III.4](#).

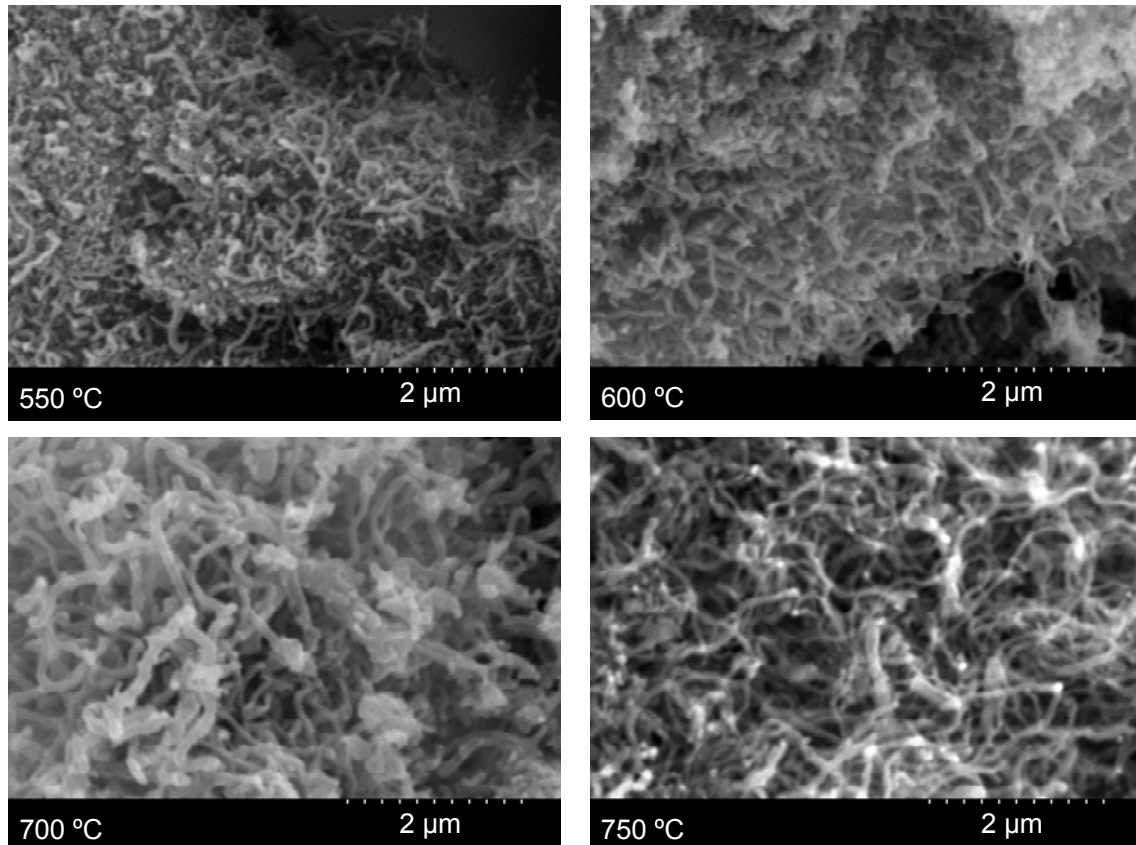


Figura III.4. Micrografías SEM de las CNF obtenidas a diferentes temperaturas.

Las nanofibras crecen en direcciones aleatorias, generando agregados de filamentos entrecruzados entre sí, que a su vez conforman granos. Según van der Lee y cols. [Van der Lee, 2006], una velocidad baja de crecimiento conlleva un alto grado de entrecruzamiento o enmarañamiento entre las fibras. El catalizador de crecimiento (de composición $\text{Ni}_{39}\text{Cu}_3(\text{Al}_2\text{O}_3)_4$) queda situado en el extremo de cada nanofibra. La longitud de las nanofibras es difícilmente cuantificable dado que gran parte de las mismas queda en la parte interna de los agregados y resulta imposible asignar el inicio y el final de una fibra individual en las micrografías registradas, si bien las partes visibles tienen una longitud de al menos varios cientos de nanómetros.

Se observan notables diferencias en el tamaño de las nanofibras según la temperatura a la que han sido crecidas, siendo en general de mayor tamaño las obtenidas a temperaturas mayores. El diámetro no es uniforme, observándose varios tamaños diferentes en la misma muestra.

La estructura de dichos filamentos se analizó con mayor detalle mediante microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM). En la figura III.5. se pueden observar algunas micrografías TEM representativas de CNF obtenidas a distintas temperaturas.

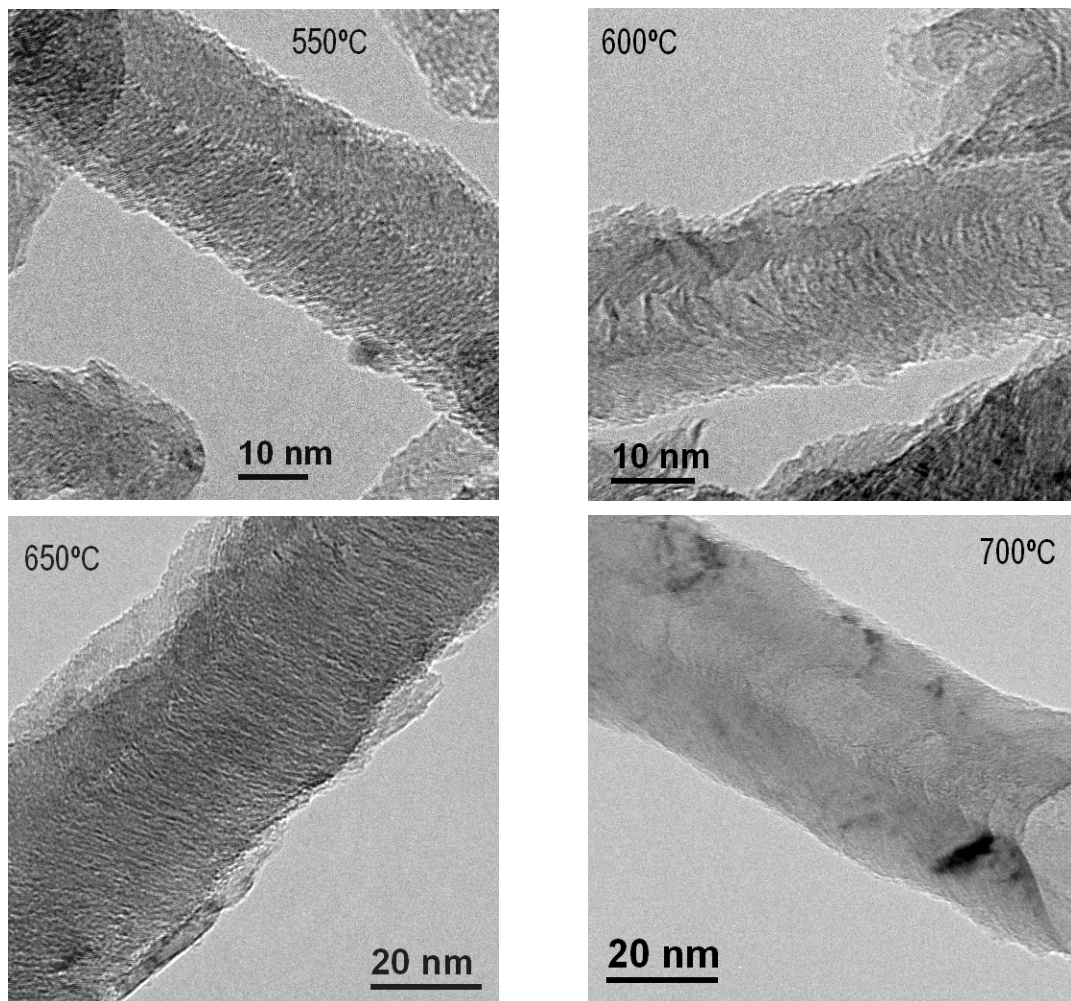


Figura III.5. Capturas TEM de las CNF obtenidas a diferentes temperaturas.

En primer lugar, las observaciones mostraron dos estructuras claramente diferenciadas: una compacta y una hueca, distinguible esta última por una tonalidad más clara a lo largo de la parte central (imágenes a la derecha de la figura III.5.). Ambas estructuras coexisten en las muestras obtenidas bajo las mismas condiciones, si bien la presencia de un hueco en el interior se hace más abundante conforme aumenta la

temperatura de síntesis, hasta que a 750°C prácticamente todas las fibras son huecas. Snoeck y cols. [Snoeck, 1997] atribuyen la presencia de un hueco en el interior de la nanofibra a una mayor velocidad de nucleación respecto a la velocidad de difusión del carbono en la partícula metálica, como ya se había indicado en el capítulo introductorio. Esta diferencia entre velocidades resulta en la formación de una nueva capa grafénica antes de que se produzca la precipitación del carbono sobre toda la interfase metal-carbono, dejando así un espacio hueco en el interior.

El tamaño de las nanofibras depende de la temperatura de síntesis, como se puede ver en la figura III.6. El diámetro promedio aumenta conforme lo hace la temperatura de síntesis, creciendo gradualmente desde 24 nm para una temperatura de 550°C hasta 63 nm para 750°C. La distribución de diámetros es más ancha a altas temperaturas (alrededor de ± 20 nm) que a bajas temperaturas (alrededor de ± 10 nm).

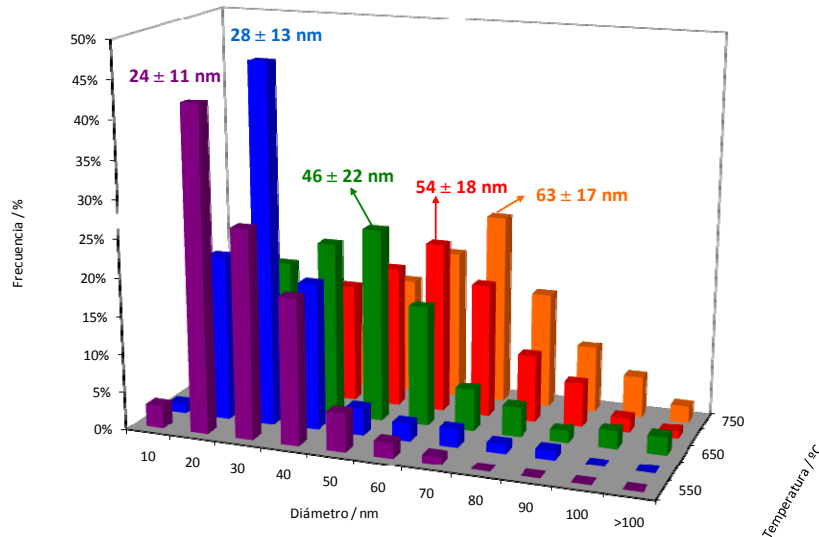


Figura III.6. Distribución de diámetros de las CNF (TEM).

A partir de estos datos se puede estimar la longitud promedio de cada nanofibra, L_{CNF} , aceptando las siguientes hipótesis: 1. que el crecimiento de la nanofibra es homogéneo a lo largo de su eje; 2. que el diámetro externo de la nanofibra es igual al diámetro de la partícula catalítica a partir de la cual crece; 3. que las partículas metálicas son esféricas y las nanofibras son tubulares; 4. que las densidades reales son 2,2 g/cm³ para el carbono y 8,9 g/cm³ para el catalizador. Se llega a la siguiente expresión:

$$L_{\text{CNF}} = 3,325 \frac{m_{\text{C}}}{m_{\text{pc}}} \frac{d_e^3}{(d_e^2 - d_i^2)} \quad (\text{ec III.2.})$$

donde 3,325 es una constante que tiene en cuenta las densidades relativas de catalizador y carbono, $m_{\text{C}}/m_{\text{pc}}$ es la relación entre la masa de carbono y la masa de precursor catalítico, d_e es el diámetro externo de la nanofibra, y d_i es el diámetro interno en caso de ser hueca la nanofibra. Asumiendo que es una estimación, para un contenido en carbono de p.e. 10 g_C/g_{pc} los cálculos dan lugar a longitudes de entre 0,6 μm para la CNF obtenida a 550°C y 1,8 μm para la obtenida a 750°C.

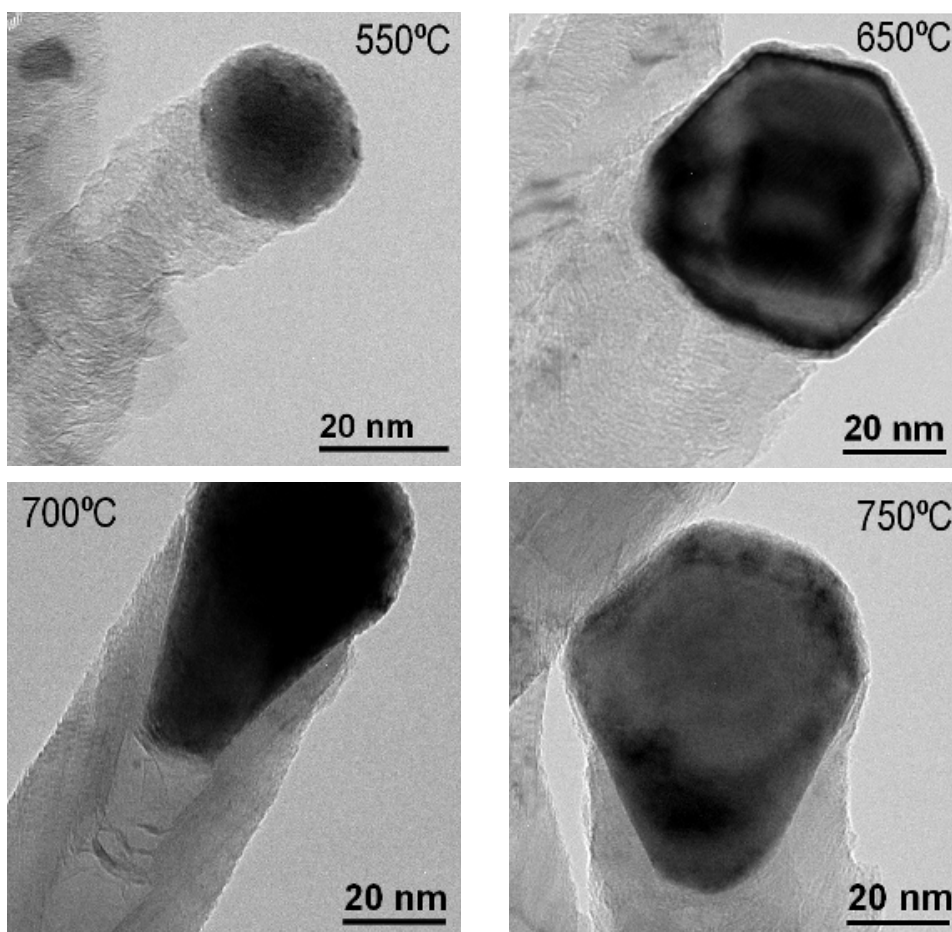


Figura III.7. Detalle de la morfología del catalizador según la temperatura de síntesis de CNF.

El diámetro de cada nanofibra viene determinado por el tamaño de la partícula catalítica a partir de la cual se forma [Kuvshinov, 1998]. El tamaño de partícula metálica puede ser modificado mediante un ajuste de la composición del catalizador o soportándolo sobre un sustrato. En este estudio, el catalizador fue siempre el mismo, por lo que los

cambios de tamaño o forma sufridos por él se deben a cambios en las condiciones de síntesis. Así pues, se puede deducir que un aumento de temperatura da lugar a tamaños mayores de las partículas catalíticas, así como una distribución más ancha de dichos tamaños, resultando en las distribuciones de diámetros presentadas anteriormente. Presumiblemente, el aumento de la temperatura lleva asociado un proceso de sinterizado del metal que es el responsable de los mayores tamaños observados a las temperaturas ensayadas más altas. Adicionalmente, las partículas catalíticas adoptan distintas formas según la temperatura de síntesis, como se ilustra en la [figura III.7](#).

Bajas temperaturas (550-650°C) favorecen una morfología del catalizador de tipo globular, mientras que altas temperaturas (700-800°C) favorecen una morfología más alargada o en forma de “pera”. La forma del catalizador también condiciona el grado de inclinación de los grafenos respecto al eje de crecimiento. Como se puede observar en la [figura III.8](#), las láminas grafénicas se forman paralelas a la superficie del catalizador.

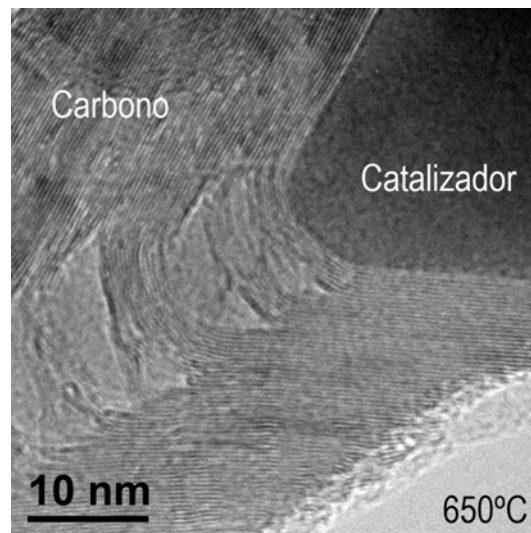


Figura III.8. Detalle de la interfase carbono-catalizador.

Las nanofibras obtenidas a más bajas temperaturas presentan, en líneas generales, grafenos con ángulos altos respecto al eje, esto es, una estructura más semejante a la tipo *platelet* o perpendicular; mientras que en las obtenidas a más altas temperaturas se presentan ángulos más agudos. En bibliografía encontramos que la cantidad de cobre en el catalizador de níquel [Kuvshinov, 1998; Reshetenko, 2003³] y la presencia de hidrógeno en el gas [Nolan, 1998] también condicionan el ángulo entre los grafenos y el eje de crecimiento.

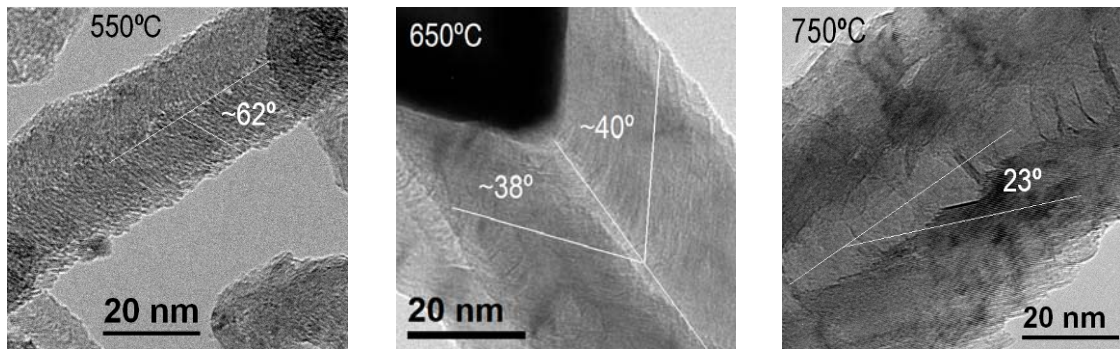


Figura III.9. Disposición de los grafenos en función de la temperatura de síntesis.

Esta generalización debe tomarse con precaución, puesto que en una misma muestra se pueden presentar morfologías distintas de catalizador y, por tanto, disposiciones grafénicas diferentes. No se encontraron estructuras puramente perpendiculares (*platelet*) o puramente paralelas (*parallel*), sino que más bien se trata de grafenos inclinados en una disposición tipo *fishbone* con mayor o menor grado de inclinación, como se ilustra en la figura III.9.

III.2.2.2. Difracción de rayos X, espectroscopía Raman y análisis termogravimétrico

La estructura cristalina de los materiales obtenidos se estudió mediante difracción de rayos X (XRD). En la figura III.10. se muestran los difractogramas obtenidos, así como el pico C(002), el más intenso de los picos del carbono, en un mayor detalle.

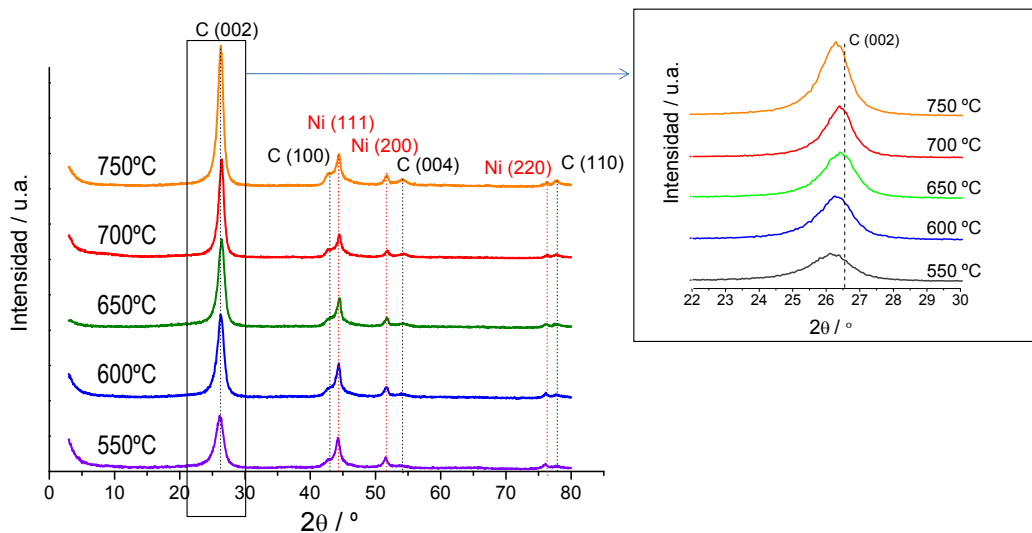


Figura III.10. Difractogramas de las CNFs en función de la temperatura de síntesis. Izda: espectro completo. Dcha: detalle del pico C(002) entre $2\theta = 22^\circ$ - 30° .

Claramente se observa que, partiendo de 550°C, un aumento de la temperatura de síntesis conlleva un aumento de la intensidad relativa del pico C(002) y un estrechamiento del mismo, así como un ligero desplazamiento hacia ángulos mayores, lo cual indica un aumento del grado de ordenamiento con la temperatura. Con las leyes de Bragg y de Debye-Scherrer se han calculado tanto el distanciamiento interplanar entre grafenos (de aquí en adelante $c/2$) como el tamaño de cristal en dirección perpendicular a los mismos (L_c), respectivamente, resultados que se recogen en la [tabla III.2](#).

Tabla III.2. Propiedades estructurales de las CNFs en función de la temperatura de síntesis, XRD.

Temperatura de síntesis °C	Posición C(002) - 2θ °	FWHM C(002) °	$c/2$ nm	L_c nm	$L_c / (c/2)$ -
550	26,17	1,44	0,340	6,4	19
600	26,30	1,22	0,339	7,8	23
650	26,40	1,14	0,337	8,6	26
700	26,40	0,96	0,337	10,2	30
750	26,28	1,01	0,339	9,4	28
800	26,25	1,09	0,339	8,6	25

En el intervalo 550°C a 700°C, un aumento de la temperatura conlleva un desplazamiento del pico C(002) a ángulos mayores de difracción, unido a anchuras de pico (FWHM) menores, lo cual indica que al aumentar la temperatura, la distancia promedio entre grafenos disminuye mientras que el tamaño de cristal aumenta, es decir, el carbono presenta un grado mayor de cristalinidad. En cambio, un aumento mayor de temperatura por encima de 700°C conlleva el efecto contrario, disminuyendo ligeramente dicho grado de cristalinidad. El cociente entre L_c y $c/2$ nos da una idea del número de grafenos que, en término medio, conforman cada cristal. Dicho valor aumenta desde 19 hasta 30 conforme aumenta la temperatura de 550°C a 700°C y disminuye ligeramente hasta 25 a temperaturas superiores, de acuerdo con la discusión anterior. La disminución de $c/2$ con el aumento de temperatura puede estar relacionado con el aumento del diámetro de los nanofilamentos y el grado de curvatura de los grafenos [[Endo, 1997](#); [Li, 2007](#)].

No se detectaron picos correspondientes a ninguna de las especies oxidadas del catalizador (NiO, CuO o Al₂O₃) lo cual indica que, o bien el tamaño de cristal de las mismas es tan pequeño que se encuentra por debajo del límite de detección, o bien no se

encuentran presentes en las muestras. Tampoco se detectó Cu, como era de esperar, puesto que se intercala en la estructura cristalina del níquel (fcc).

La espectroscopía Raman ofrece una información estructural complementaria a la obtenida por XRD. En la [figura III.11](#), se muestran los espectros Raman en el intervalo de 1000-2000 cm^{-1} de las CNF obtenidas a distintas temperaturas.

Aunque es todavía objeto de discusión, la interpretación de un espectro Raman da una idea del grado de orden estructural del carbono. El grafito hexagonal presenta una única banda (banda G) alrededor de 1580 cm^{-1} , mientras que los materiales de carbono desordenado presentan una banda intensa alrededor de 1350 cm^{-1} (banda D) y una banda más débil alrededor de 1620 cm^{-1} (banda D') [[Angoni, 1993](#)].

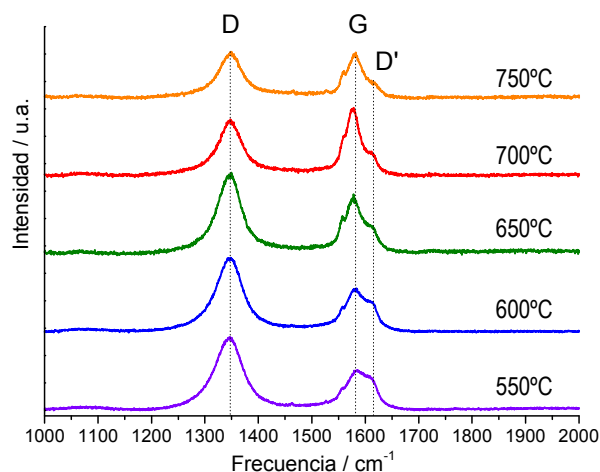


Figura III.11. Espectros Raman en función de la temperatura de síntesis de CNF.

Los picos se ajustaron mediante la función de Lorentz. Se tuvo en cuenta la contribución de las 3 bandas (D, G y D') en todos los espectros. Un ejemplo de dicho ajuste para dos de las muestras se ilustra en la [figura III.12](#). Debido a la proximidad de las bandas G y D', esta última suele aparecer como un hombro en la señal resultante de ambas. Los resultados derivados del ajuste de los espectros se resumen en la [tabla III.3](#). Se muestran los valores promedio del ajuste de varios espectros (entre tres y seis) para cada muestra. La relación de intensidades entre el pico D y el pico G (I_D/I_G) es generalmente menor cuanto mayor es el grado de ordenamiento estructural del carbono.

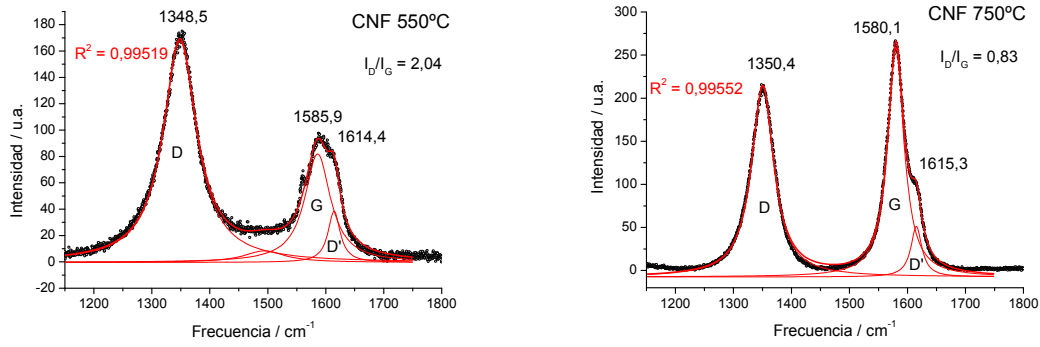


Figura III.12. Ajuste de los picos en los espectros Raman de CNF obtenidas a 550°C (izda.) y a 750°C (dcha.).

La relación de intensidades I_D/I_G disminuye paulatinamente con el aumento de la temperatura de síntesis hasta 700°C, a partir de la cual vuelve a aumentar ligeramente. Además, la banda G se desplaza hacia valores de frecuencia ligeramente inferiores con la temperatura, con lo que podemos afirmar que el grado de ordenamiento en el carbono aumenta conforme lo hace la temperatura de síntesis hasta 700°C, hecho que corrobora los resultados extraídos de los análisis de difracción. Un aumento de la temperatura por encima de 700°C conlleva en cambio una reducción del orden estructural. Se calcularon los tamaños de cristal en la dirección *a* del carbono según la ecuación de Tuinstra y Koenig [Tuinstra, 1970]. Según esta relación, cuanto mayor es la relación I_D/I_G menor es el tamaño de cristal en la dirección *a*.

Tabla III.3. Resultados extraídos de los espectros Raman de CNFs en función de la temperatura de síntesis.

Temperatura de síntesis °C	Posición pico D cm ⁻¹	Posición pico G cm ⁻¹	Posición pico D' cm ⁻¹	I_D/I_G	L_a nm
550	1344,1	1585,3	1611,6	2,39	< 2
600	1344,7	1579,9	1610,8	1,87	2,4
650	1346,0	1578,8	1612,8	1,53	2,9
700	1347,8	1578,7	1614,1	0,87	5,0
750	1347,7	1579,4	1615,5	1,03	4,3
800	1342,7	1574,5	1609,6	1,23	3,6

Adicionalmente se llevaron a cabo análisis termogravimétricos (TGA) en atmósfera oxidante (aire) en la termobalanza descrita en el **capítulo II**. La temperatura a la que tiene lugar la oxidación del carbono da una idea del grado de cristalinidad del mismo, siendo

mayor la temperatura cuanto mayor es el grado de ordenamiento cristalino [González, 2007]. En la figura III.13 se representa la velocidad de pérdida de masa relativa de cada CNF frente a la temperatura.

Las CNF se oxidan a una temperatura entre 540°C y 620°C. Tanto el inicio de la oxidación como el máximo de la velocidad de oxidación se desplaza a mayores temperaturas conforme aumenta la temperatura a la que se ha sintetizado la CNF, excepto para la obtenida a 750°C que presenta un pico más ancho y centrado a una temperatura inferior que la que presentan las CNF obtenidas a 650°C y 700°C.

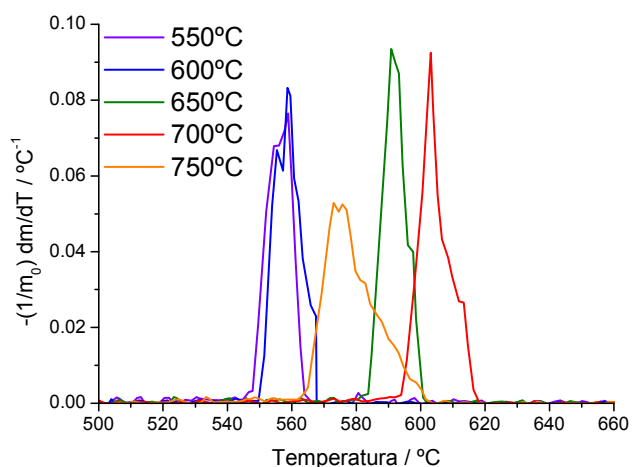


Figura III.13. Análisis termogravimétrico en presencia de aire en termobalanza. Se representa la velocidad de pérdida de masa frente a la temperatura.

Estos resultados de TGA están de acuerdo con los obtenidos en los análisis XRD y Raman y discutidos anteriormente. Se observa un cambio muy importante entre las CNF obtenidas a 600°C y 650°C, en los que el máximo de velocidad de oxidación se sitúa a 560°C y 590°C respectivamente. Las diferencias entre las propiedades estructurales determinadas mediante XRD y Raman de estas dos muestras no explican este notable aumento en la temperatura de oxidación. Presumiblemente, el tamaño de la nanofibra es también un factor importante en el proceso de oxidación. El cambio significativo observado desde los 28 nm de diámetro a 600°C a los 46 nm a 650°C (figura III.6) es a priori el responsable de esta diferencia observada por TGA. Por otro lado, las CNF obtenidas a 750°C se oxidan a una temperatura inferior (570°C) que la obtenida a 700°C (605°C), lo que se debe, al menos en parte, a su menor grado de cristalinidad, observado mediante XRD y Raman.

III.2.3. Estructura porosa de las nanofibras de carbono

Las propiedades texturales de las CNFs fueron determinadas mediante fisisorción de N_2 y posterior análisis de las isothermas de adsorción, que se muestran en la [figura III.14](#). Según la clasificación dada por la IUPAC para las isothermas de adsorción [[Gregg, 1982](#)], las CNF presentan una isoterma de un tipo intermedio entre la tipo II, por su pequeña adsorción a presiones relativas cercanas a cero y su aproximación asintótica a presión relativa unidad, y la tipo IV, por la presencia de histéresis en el intervalo de presiones relativas 0,4 - 1,0. Las isothermas nos indican que las CNF son materiales de microporosidad prácticamente nula, donde la adsorción tiene lugar en poros grandes del orden de los mesoporos (2-50 nm) o macroporos (>50nm). La cantidad de N_2 adsorbida disminuye al aumentar la temperatura de síntesis de CNF hasta que, más allá de 700°C la cantidad adsorbida no varía significativamente entre CNF.

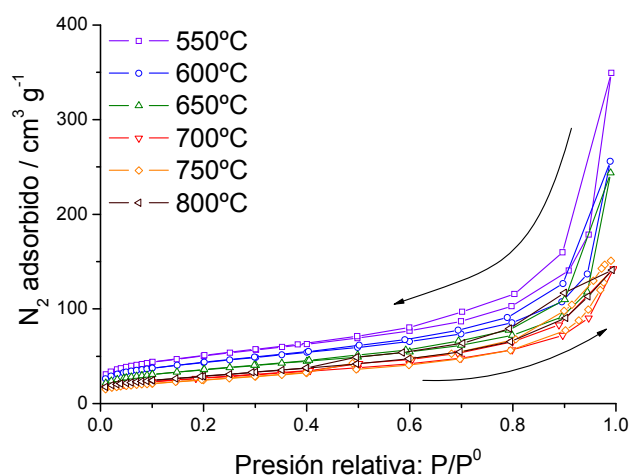


Figura III.14. Isothermas de adsorción de N_2 : efecto de la temperatura de síntesis de CNF.

A partir de las isothermas se calcularon el área superficial específica mediante el método de Brunauer, Emmet y Teller (B.E.T.), el volumen total de poro aplicando la ecuación del punto único ($P/P^0 = 0,99$), la contribución de la microporosidad en términos de área y volumen a través de la ecuación del método t ([tabla III.4](#)), y por último la distribución de tamaños de poro aplicando el modelo de Barret, Joyner y Halenda (B.J.H.) a la isoterma de desorción. Todas ellas son propiedades que intervienen directamente en la difusividad de gases y líquidos a través de la estructura porosa del sólido, así como en su capacidad como soporte para dispersar la fase activa.

El área superficial específica varía desde 94 m²/g (700°C) hasta 174 m²/g (550°C), siendo principalmente área externa (90-95%). El mayor valor de área se obtiene a la menor de las temperaturas ensayadas, observándose que al aumentar la temperatura, el área disminuye primero hasta 700°C y aumenta muy ligeramente después. Esta variación del área superficial con la temperatura está directamente relacionada con el tamaño de los filamentos. Temperaturas más bajas favorecen, como hemos visto anteriormente, la formación de filamentos de menor diámetro, los cuales resultan en una mayor área superficial específica.

Tabla III.4. Propiedades texturales de las CNFs en función de la temperatura de síntesis.

Temperatura de síntesis °C	Área B.E.T. m ² /g	Área externa (<i>t-plot</i>) m ² /g	Volumen de poro cm ³ /g	Vol. externo (<i>t-plot</i>) cm ³ /g	Tamaño medio de poro nm
550	173,8	155,4	0,540	0,530	5,3
600	149,7	134,1	0,396	0,387	4,9
650	123,8	112,2	0,377	0,371	5,1
700	94,1	86,1	0,220	0,217	4,8
750	99,1	93,3	0,217	0,214	5,3
800	103,3	99,1	0,218	0,217	5,8

El volumen de poro varía entre 0,22 cm³/g y 0,54 cm³/g, siendo también prácticamente nula la contribución de microporos (<2%). El mayor valor de volumen se obtiene de nuevo a la menor de las temperaturas de síntesis, disminuyendo conforme aumenta la temperatura.

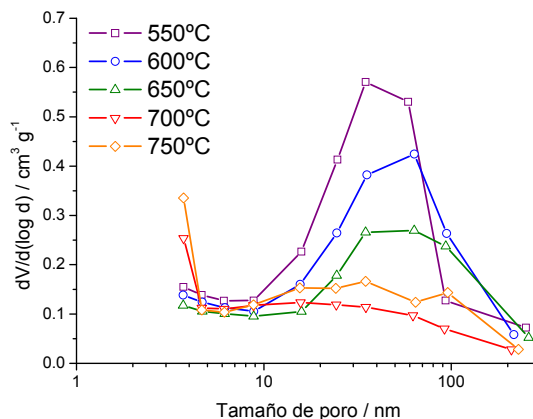


Figura III.15. Distribución de tamaños de poro.

El tamaño medio de poro, calculado a partir del método BJH en la isoterma de desorción, está en torno a 4 nm, si bien se obtiene una distribución de tamaños de poro ancha, de acuerdo con la peculiar morfología de las CNF (figura III.15). Las curvas de distribución de tamaños de poro (PSD) muestran dos máximos, el primero alrededor de los 3-4 nm y el segundo alrededor de los 30-50 nm, si bien las distribuciones de las CNF obtenidas a temperaturas superiores a 650°C difieren del resto en que son mucho más anchas en la región de tamaños por encima de 10 nm y el primer máximo alrededor de los 4 nm es mucho más importante [Fenelonov, 1997].

III.2.4. Conductividad electrónica

La conductividad electrónica o eléctrica, definida como la capacidad de un material para transportar electrones, es de gran importancia en un amplio número de aplicaciones en campos que van desde la electrónica hasta los materiales compuestos. Los materiales de carbono con hibridación tipo sp^2 deben su conductividad electrónica a la deslocalización de los electrones del orbital π que pueden desplazarse libremente a través del mismo.

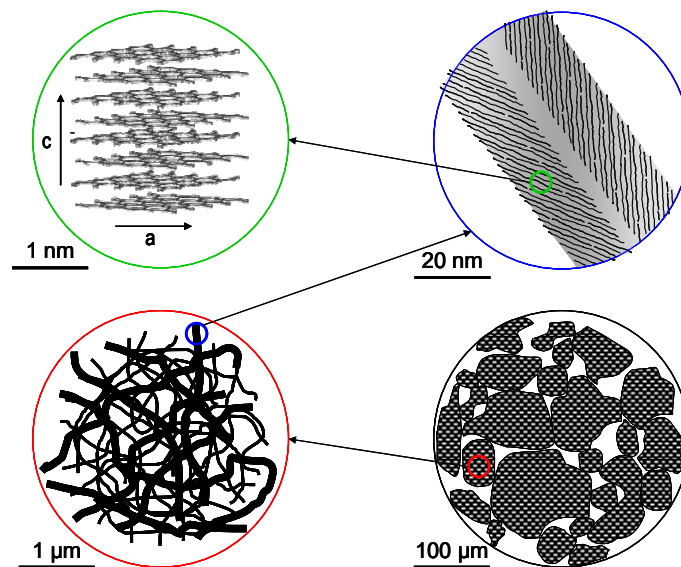


Figura III.16. Representación esquemática de los distintos niveles de detalle de CNF.

En el grafito ordenado, la conductividad electrónica es anisotrópica, siendo mucho mayor (aproximadamente dos órdenes de magnitud mayor) en la dirección paralela a las láminas grafénicas ($\sim 2,5 \cdot 10^6$ S/m) que en la dirección perpendicular a las mismas ($1 \cdot 10^4$ S/m, ver figura III.16) [Maillard, 2009]. En una disposición turbostrática de grafenos como

la de las nanofibras de carbono, el mecanismo de conducción electrónica es semejante. En cualquier caso, la conductividad eléctrica del material conformado por agregados de nanofibras, generalmente en forma pulverulenta, difiere de la conductividad eléctrica del material a escala nanoscópica, debido a la presencia de varias contribuciones resistivas, principalmente: contactos entre cristales de carbono, contactos entre nanofibras y contactos entre agregados (figura III.16). El número de caminos conductores a través del empaquetamiento puede variar de tal modo que el valor global de conductividad no es fácilmente predecible.

En esta sección analizaremos las condiciones óptimas en la determinación de la conductividad eléctrica así como el efecto de la temperatura de síntesis de CNF sobre dicha propiedad.

III.2.4.1. Optimización de las condiciones de determinación de la conductividad eléctrica

Como se ha detallado en el **capítulo II**, la conductividad eléctrica se midió aplicando presiones variables sobre el material en forma pulverulenta. La resistencia eléctrica del conformado se determinó mediante ajuste de la recta de caída de potencial en la muestra, frente a la corriente eléctrica que circula a su través (comportamiento puramente óhmico), barriendo valores de corriente hasta 20 mA, como describe Euler [Euler, 1978]. Se sabe que las condiciones de presurización de la muestra, así como su dimensionalidad, influyen en la resistencia de materiales en polvo, y más concretamente de materiales carbonosos [Celzard, 2002]. Es por ello que se estudiaron estos efectos a modo de optimización del protocolo de medida. En general, se introduce en la cámara de compresión una cierta cantidad de material, en función de su densidad, de modo que la altura del cilindro no supere los 40 mm, y se somete a distintos valores de presión.

La mayor contribución a la resistividad global en una columna de material pulverulento proviene de las resistencias de contacto, principalmente debidas a la estrechez de las vías de conducción electrónica derivadas de la pequeña área de contacto entre dos partículas cualesquiera. El área de contacto interparticular puede incrementarse sometiendo el lecho a presión, con lo cual se fuerza el acercamiento entre agregados.

El grado de compactación de los agregados de nanofibras aumenta conforme aumenta la presión aplicada, lo cual se pone de manifiesto en el aumento de la densidad aparente del material (figura III.17.(a)). Una mayor compactación resulta en un mayor

número de contactos intergranulares y en consecuencia aumenta la conductividad eléctrica observada de modo logarítmico con la presión (figura III.17.(b)).

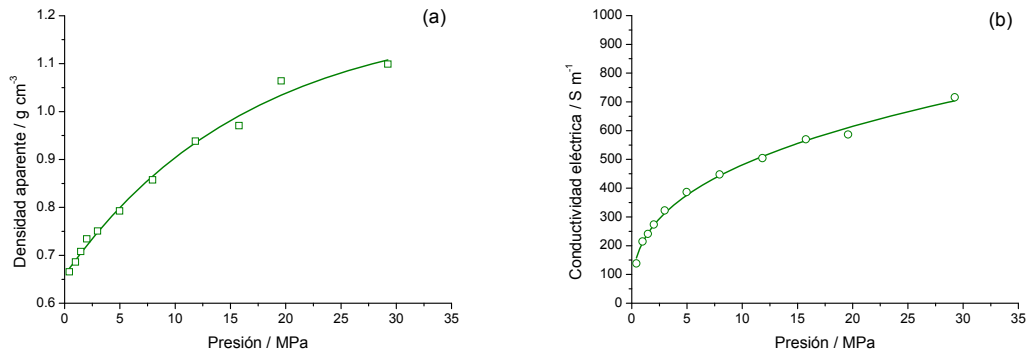


Figura III.17. Efecto de la presión sobre (a) la densidad aparente y (b) la conductividad eléctrica.

En la figura III.18. se muestra la influencia de la cantidad de muestra, en términos de altura de muestra, sobre la conductividad eléctrica de dos nanofibras de carbono sintetizadas a 550°C y a 750°C.

Dejando por el momento a un lado las diferencias entre ambas nanofibras de carbono, que explicaremos más adelante, se observan dos tendencias en la variación de la conductividad con la altura de muestra. A baja altura la conductividad aumenta conforme aumenta la altura de muestra, mientras que a mayor altura la conductividad disminuye conforme aumenta la altura, presentando de este modo un valor máximo de conductividad, prácticamente independiente de la presión aplicada.

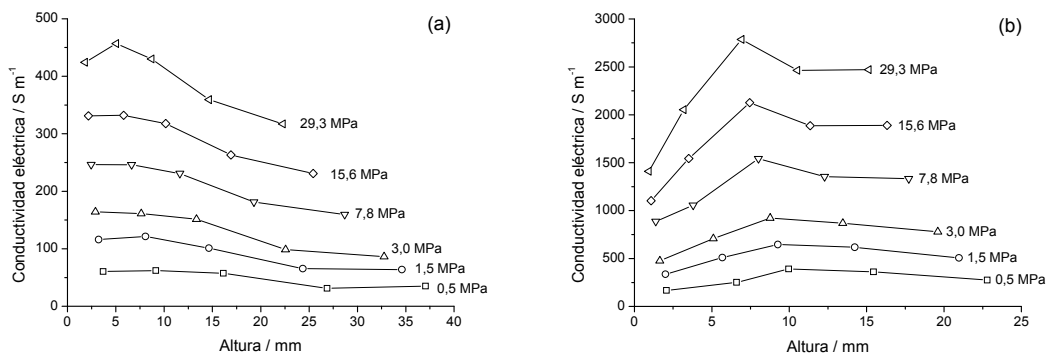


Figura III.18. Efecto de la cantidad de muestra en la determinación de la conductividad eléctrica a distintos valores de presión para dos CNF sintetizadas a (a) 550°C y (b) 750°C.

Pequeñas cantidades de material dan lugar a un comportamiento no lineal de la resistencia medida con la altura: a modo de ejemplo, la resistencia de la columna apenas se

duplica de 240 mΩ a 510 mΩ, mientras la altura aumenta cinco veces, de 2 mm a 10 mm, para la CNF sintetizada a 750°C. Esto se debe a un efecto de borde, y está relacionado con la orientación forzada de las partículas más próximas a las paredes del recipiente que las contiene. Una partícula que puede orientarse libremente en el lecho presenta un número máximo de contactos con las partículas vecinas, y la cantidad relativa de este tipo de partículas aumenta conforme lo hace la altura de la columna [Celzard, 2002].

Por otro lado, la presión aplicada sobre el lecho sólido no se transmite uniformemente a todo él debido a la fricción entre partículas y entre éstas y las paredes del recipiente. Esto conlleva la aparición de un gradiente de presión que deriva, asimismo, en un gradiente de densidades dentro del mismo lecho. Las partículas más cercanas al pistón que ejerce la presión reciben una mayor fuerza que aquellas más alejadas, y en consecuencia el número promedio de contactos interparticulares disminuye conforme aumenta la altura de la columna, resultando en una disminución de la conductividad eléctrica. Estos dos efectos en conjunto (orientación forzada de partículas e inhomogeneidades de presión) resultan en un valor máximo de conductividad eléctrica a una cierta altura del lecho que depende de varios parámetros experimentales como la forma de las partículas o las dimensiones del sistema utilizado. En nuestro caso concreto, la conductividad presentó un valor máximo para valores de altura del orden del diámetro del pistón ($h \approx D$), esto es, alrededor de 8-10 mm, para todas las nanofibras de carbono.

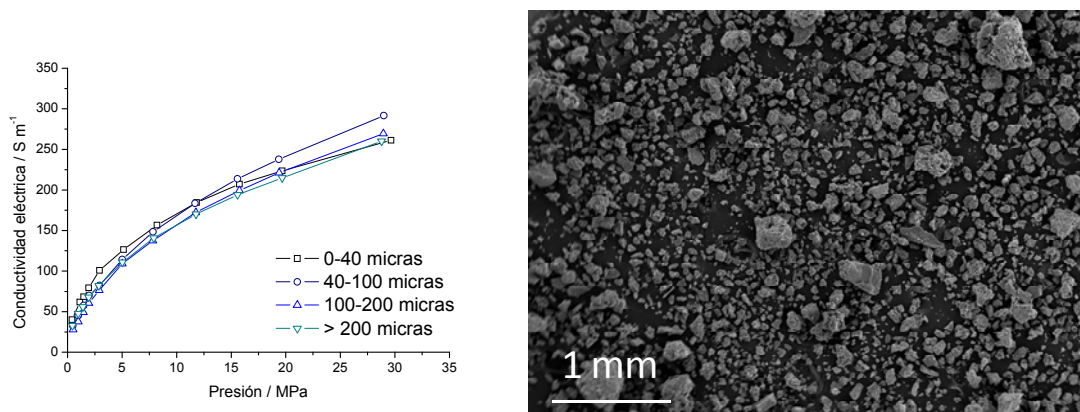


Figura III.19. A la izquierda, efecto de la granulometría de la muestra en la determinación de la conductividad eléctrica a distintos valores de presión. A la derecha, imagen SEM a pocos aumentos mostrando la morfología de los agregados de nanofibras de carbono.

Según la discusión anterior cabe pensar que la granulometría del material, dado que se utiliza en forma pulverulenta, también pueda afectar al grado de compactación y en consecuencia a la determinación de la conductividad eléctrica. En la [figura III.19](#) se muestran las conductividades eléctricas determinadas para una misma nanofibra de

carbono que ha sido previamente tamizada en cuatro intervalos de tamaño distintos ($<40 \mu\text{m}$, $40\text{-}100 \mu\text{m}$, $100\text{-}200 \mu\text{m}$ y $>200 \mu\text{m}$).

Una muestra cualquiera presenta, como se puede ver en la imagen derecha de la [figura III.19.](#), diversos tamaños de partícula, desde unas pocas micras hasta algunos cientos de micras. En cambio, las diferencias entre muestras con distinta granulometría en términos de conductividad eléctrica son mínimas en todo el intervalo de presiones aplicadas.

III.2.4.2. Efecto de la temperatura de síntesis sobre la conductividad eléctrica de CNF

En este apartado analizaremos cómo la temperatura de síntesis de las CNF afecta a su conductividad electrónica. En la [figura III.20.](#) se representa la variación de la conductividad con la presión para nanofibras de carbono obtenidas a temperaturas entre 550°C y 750°C .

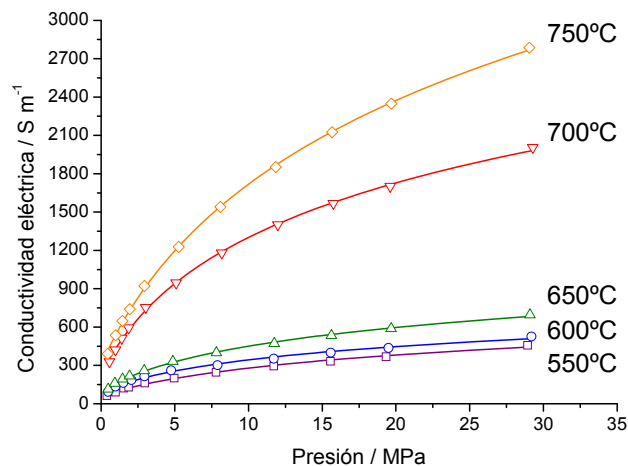


Figura III.20. Efecto de la temperatura de síntesis de nanofibras de carbono sobre la conductividad eléctrica representada frente a la presión aplicada.

Claramente se observa cómo un aumento de la temperatura de síntesis conlleva un aumento de la conductividad eléctrica en todo el intervalo de presiones, si bien es cierto que la variación producida por un incremento de 50°C a mayores valores de temperatura es considerablemente mayor que la producida a bajas temperaturas.

Resulta fundamental poder comparar los valores de conductividad para grados de compactación similares. Debido a que las nanofibras sintetizadas a diferentes temperaturas presentan estructuras porosas distintas, como hemos visto anteriormente, la fracción volumétrica de la fase conductora en la columna comprimida no es igual en todas ellas para

un mismo valor de presión. Este hecho se pone de manifiesto si comparamos los valores de densidad aparente obtenidos para cada una de las muestras (figura III.21).

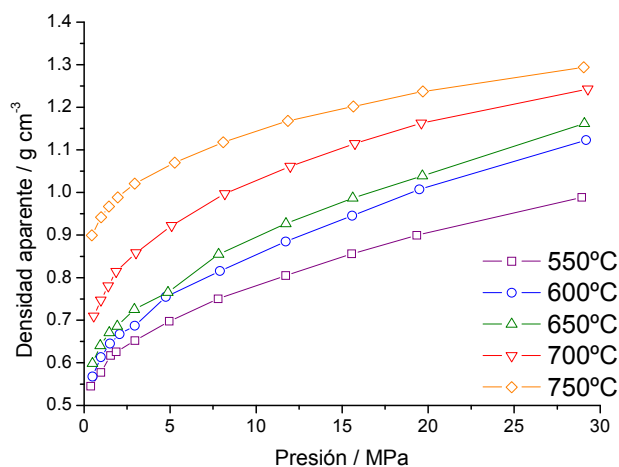


Figura III.21. Variación de la densidad aparente con la presión para las distintas nanofibras de este trabajo.

Como se puede ver, para un mismo valor de presión las nanofibras obtenidas a mayor temperatura presentan una densidad aparente mayor, resultado de su menor volumen de poro. En la tabla III.5. se recogen los valores de densidad real, obtenida mediante picnometría de helio; la densidad de grano, que tiene en cuenta el volumen de poro obtenido mediante fisisorción de nitrógeno; y las densidades aparentes del sólido pulverulento sometido a dos valores de presión distintos.

Tabla III.5. Valores de densidad de las CNF en función de la temperatura de síntesis.

Temperatura de síntesis °C	Densidad real g/cm ³	Densidad grano g/cm ³	Densidad aparente a 0,5MPa g/cm ³	Densidad aparente a 30MPa g/cm ³
550	2,18	1,00	0,55	0,99
600	2,19	1,17	0,57	1,12
650	2,25	1,22	0,60	1,16
700	2,28	1,52	0,71	1,24
750	2,25	1,51	0,90	1,29

Este es un tipo de sistema bifásico donde las fases las constituyen una fase altamente conductora, el carbono, y una fase aislante, el aire. El aire presente en la columna

de medida puede provenir, a su vez, de la porosidad del sólido y del espacio que queda entre granos.

La densidad real se encuentra en torno a $2,2 \text{ g/cm}^3$, coincidiendo con la densidad real conocida del carbono, y prácticamente independiente de la nanofibra considerada. Si consideramos la porosidad del sólido, la densidad (de grano) varía entre $1,0$ y $1,5 \text{ g/cm}^3$, mayor cuanto menor es el volumen de poro, esto es, el volumen ocupado por los poros en un grano se encuentra entre un 33% y un 55% del volumen total. Cuando el polvo se somete a presiones bajas ($0,5 \text{ MPa}$), el grado de compactación es bajo, de modo que la densidad aparente del sólido se encuentra entre $0,55 \text{ g/cm}^3$ y $0,90 \text{ g/cm}^3$, es decir, aproximadamente un 40-50% del volumen ocupado por el sólido es aire derivado del espacio entre granos, un 15-30% es aire derivado de la porosidad del sólido y la fase conductora ocupa así el 25-40% restante.

Conforme sometemos el sólido a presión, el volumen de aire derivado del espacio intergranular va disminuyendo hasta hacerse prácticamente nulo (la densidad aparente iguala a la densidad de grano), si bien es cierto que en función del tipo de material y la presión aplicada puede suceder que el material sea deformado, perdiendo parte de su volumen de poro, con lo que el aumento de la densidad aparente no sería solamente debido a la disminución del espacio intergranular. En cualquier caso, el aumento de la fracción volumétrica de fase conductora (Φ), definido como la fracción volumétrica ocupada por el sólido carbonoso, conlleva un aumento prácticamente lineal de la conductividad eléctrica, como se muestra en la [figura III.22](#).

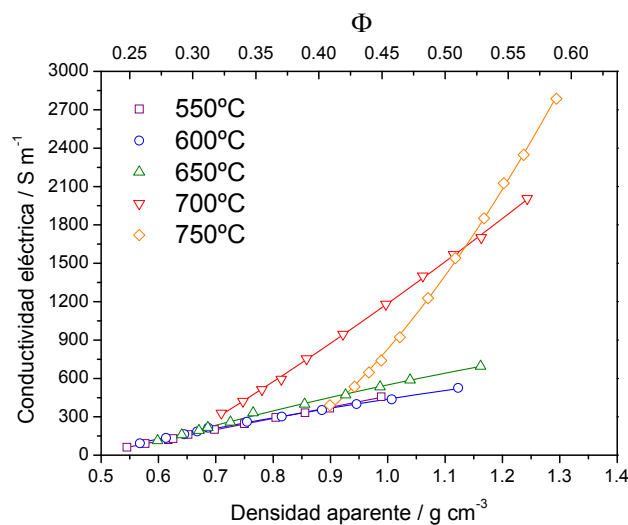


Figura III.22. Variación de la conductividad eléctrica con la densidad aparente o fracción volumétrica de fase conductora (Φ) en función de la temperatura de síntesis de CNF.

Así podemos comparar las conductividades intrínsecas del material carbonoso y relacionarlas con las propiedades estructurales de las nanofibras de carbono analizadas con anterioridad. La conductividad eléctrica de las nanofibras obtenidas a 550°C y 600°C es muy similar (resulta complicado distinguirlas en la representación gráfica). Estas dos CNF tienen una estructura cristalina semejante, ligeramente más ordenada la obtenida a 600°C, con un tamaño de nanofibra también similar (24nm y 28nm) y una resistencia a la oxidación en aire (TGA-aire) muy parecida, con lo que no es de extrañar que presenten propiedades eléctricas semejantes.

Un aumento de temperatura conlleva un aumento de la conductividad eléctrica para una misma densidad aparente. Especialmente importante es el cambio que se produce de 650°C a 700°C. La nanofibra sintetizada a 750°C presenta un comportamiento diferente en el intervalo de densidad aparente estudiado: a baja densidad aparente, su conductividad eléctrica es similar a la de las nanofibras obtenidas a menor temperatura. Sin embargo, dado que presenta una mayor pendiente, llega a superar la conductividad eléctrica de todas las demás nanofibras a valores elevados de densidad aparente. Este comportamiento sugiere que aunque la conductividad eléctrica intrínseca del carbono para la CNF obtenida a 750°C es mayor que la del resto, el número promedio de contactos entre nanofibras es inferior cuando no es sometido a presiones elevadas.

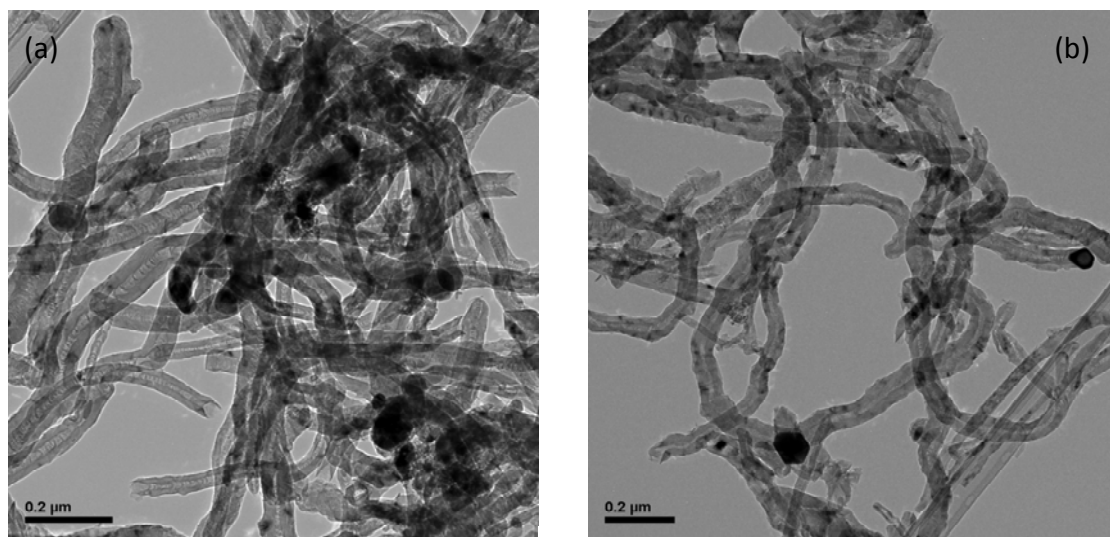


Figura III.23. Imágenes TEM de CNF obtenidas a (a) 700°C y (b) 750°C.

Esto puede explicarse si, para un mismo grado de compactación (misma densidad aparente), se da un menor número de caminos para la conducción electrónica derivado de una menor aglomeración de las fibras, lo que se correspondería con la situación observada

en las imágenes TEM de la [figura III.23](#), en las que se observa cómo las CNF obtenidas a 700°C están menos espaciadas entre sí que las obtenidas a 750°C.

III.3. EFECTO DE LA COMPOSICIÓN DEL GAS: MEZCLAS METANO/HIDRÓGENO

III.3.1. Proceso de crecimiento de CNF

La introducción de hidrógeno en la alimentación junto con el gas portador de átomos de carbono (en nuestro caso CH_4) tiene varios efectos sobre la deposición de carbono, pudiendo acelerar o suprimir la formación del mismo, dependiendo principalmente de la temperatura y de la fuente de carbono utilizadas. Bajas concentraciones de H_2 pueden inhibir la desactivación del catalizador por encapsulamiento y por tanto ayudan a la formación del filamento. En cambio, un aumento de la concentración de H_2 conlleva por un lado a una competición entre el mismo y el metano por los sitios catalíticamente activos, y por otro lado a la gasificación parcial del carbono ya formado, lo que en definitiva resulta en una menor cantidad de carbono depositada [Figueiredo, 1988; Villacampa, 2003; Yu, 2005].

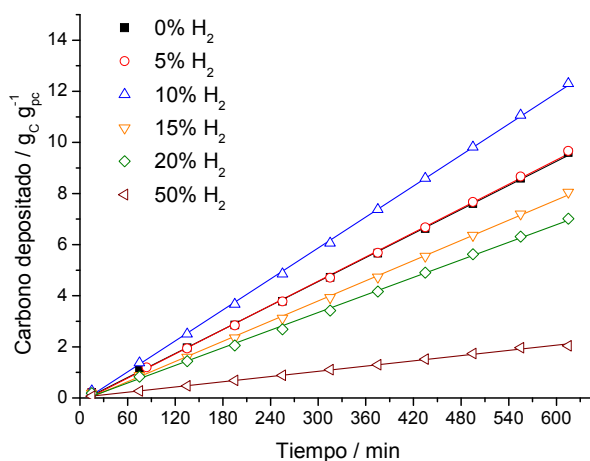


Fig. III.24. Cantidad de carbono depositado a 600°C en función de la concentración de H_2 a la entrada.

En la [figura III.24](#) se representa la cantidad de carbono depositado frente al tiempo, en reactor de lecho fijo, a 600°C con un caudal total de gas de 10 L(NTP)/g_{pc} h. Se seleccionó una velocidad espacial mayor respecto al estudio de temperaturas (que era de 4 L(NTP)/g_{pc} h) para mejorar el ajuste del caudal de hidrógeno con el controlador disponible en el momento de realización de los ensayos, y así minimizar el error experimental. Se estudiaron concentraciones de H_2 entre un 5% y un 50%, balanceado con CH_4 , con lo cual la presión parcial de metano disminuye conforme aumenta la de hidrógeno.

En primer lugar hay que mencionar que, tal y como ocurría en el estudio de temperaturas, la velocidad de deposición es prácticamente constante a lo largo de las 10h de duración de los experimentos. En los experimentos a 600°C una concentración de hidrógeno a la entrada de un 10% induce un aumento de la velocidad de deposición de carbono de 15,7 mg_C/g_{pc} min a 20,2 mg_C/g_{pc} min (tabla III.6), resultado de una mayor conversión de metano (de 19,1% a 27,8%). Este comportamiento ya ha sido descrito en la descomposición catalítica de metano [Villacampa, 2003; Pinilla, 2008] y de etileno [Yu, 2005], en las que a bajas concentraciones, el hidrógeno ayuda a eliminar la capa carbonosa que encapsula la partícula catalítica, mejorando la velocidad de formación de nanofibras.

Un aumento de la concentración de H₂ por encima de 15% conlleva velocidades inferiores de deposición de carbono, hasta llegar a prácticamente cero (poco por encima de 50% de H₂). Aparentemente existe una concentración óptima de H₂ para la cual la velocidad de deposición alcanza un valor máximo, la cual es función de la naturaleza del catalizador y las condiciones de operación [Villacampa, 2003].

Tabla III.6. Velocidad de deposición y conversión promedio de metano.

H ₂ a la entrada %	Velocidad crecimiento mgC/g _{pc} min			Conversión de metano %		
	600°C	650°C	700°C	600°C	650°C	700°C
	0	15,7	28,8	54,8	19,1	36,4
5	15,8			20,3		
10	20,2	25,8	47,9	27,8	36,8	63,7
15	13,2	23,9		18,9	33,5	
20	11,5	19,6	37,3	16,6	30,0	56,6
50	3,4			8,1		

Algunas de estas proporciones de H₂ en la alimentación se ensayaron también a dos temperaturas mayores: 650°C y 700°C. Las velocidades de deposición y conversiones promedio de metano se muestran en la tabla III.6. junto con las obtenidas a 600°C. Como era de esperar, una mayor temperatura se traduce en una mayor velocidad de deposición de carbono, si bien concentraciones crecientes de hidrógeno conllevan una menor velocidad de deposición. Presumiblemente a 650°C y 700°C la concentración de hidrógeno que conlleva una conversión de metano máxima es inferior a 10% bajo estas condiciones de operación. En cualquier caso, a una temperatura dada, se espera que una menor velocidad

de deposición lleve a una mejora del carácter cristalino del carbono depositado [Pinilla, 2008].

III.3.2. Morfología y estructura de las CNF

La morfología de las CNF se ha observado por microscopía SEM. La apariencia de las mismas para una temperatura dada es muy semejante y no es muy claro el efecto de la introducción de hidrógeno en la síntesis sobre su aspecto. En la figura III.25. se pueden observar algunas micrografías SEM que ilustran este hecho.

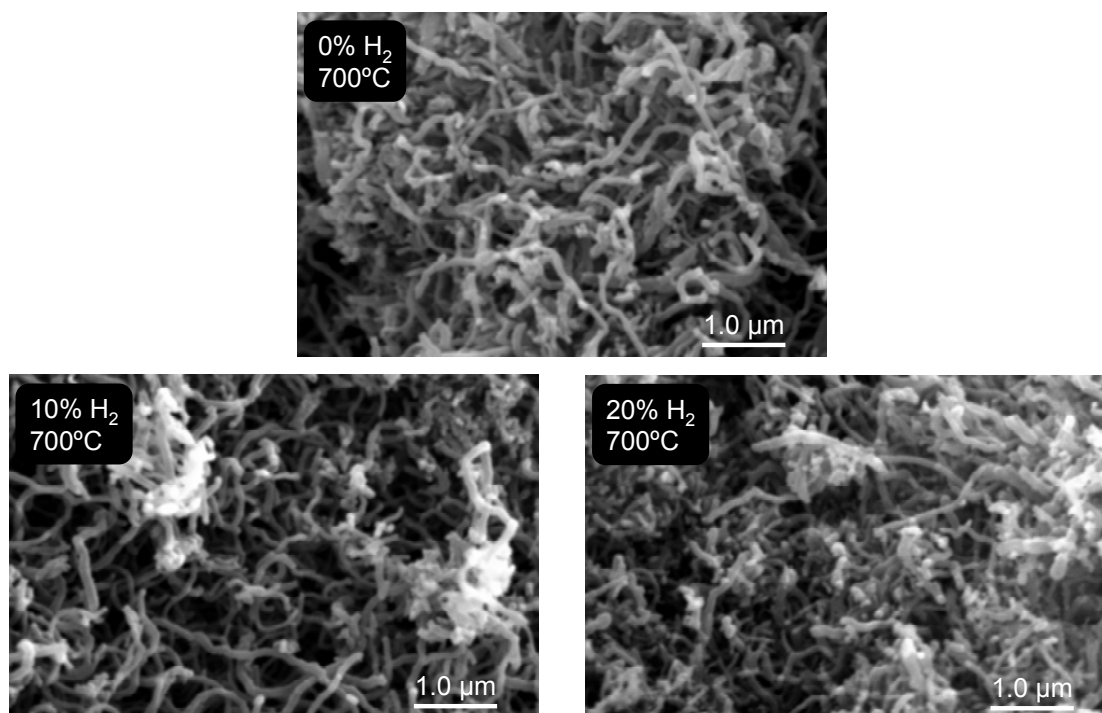


Fig. III.25. Imágenes SEM de nanofibras obtenidas con distintas concentraciones de H₂.

Sí que se observó una ligera diferencia en los diámetros de las CNF. En este caso un análisis por SEM de más de 50 nanofibras en cada muestra revela que a 600°C y 650°C se obtiene un diámetro máximo a una concentración de un 10% de H₂, aproximadamente unos 7-9 nm mayor que el correspondiente a la CNF obtenida con CH₄ puro, si bien a 700°C el diámetro disminuye gradual y ligeramente con el aumento de la cantidad de hidrógeno.

Las nanofibras de carbono así obtenidas se analizaron mediante XRD. Los difractogramas de las muestras sintetizadas a 600°C se muestran en la figura III.26. Excepto la muestra obtenida con un 50% de hidrógeno en la alimentación, todas las CNF muestran

los picos característicos del carbono ordenado, especialmente el C(002) alrededor de 26°, además de los picos característicos del níquel utilizado como catalizador. Los resultados derivados de los análisis por XRD se recogen en la [tabla III.7](#).

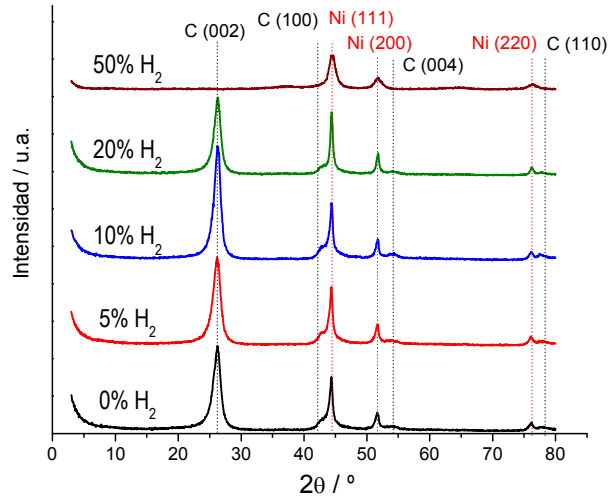


Fig. III.26. Efecto de las distintas concentraciones de H₂ sobre los difractogramas de las CNF obtenidas a 600°C.

Tabla III.7. Propiedades estructurales de las CNFs en función de la temperatura de síntesis, XRD.

Temperatura °C	Hidrógeno %	Posición C(002) - 2θ °	FWHM C(002) °	c/2 nm	L _c nm	L _c /(c/2) -
600	0	26,24	1,34	0,339	7,0	21
	5	26,18	1,40	0,340	6,6	19
	10	26,26	1,17	0,339	8,2	24
	15	26,23	1,22	0,339	7,6	23
	20	26,26	1,22	0,339	7,7	23
	50	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
650	0	26,31	1,13	0,339	8,4	25
	10	26,30	1,09	0,339	8,7	26
	15	26,28	1,06	0,339	8,9	26
	20	26,33	1,05	0,338	9,2	27
700	0	26,31	0,98	0,338	9,8	29
	10	26,32	0,95	0,338	10,1	30
	20	26,38	0,94	0,338	10,5	31

n.d.: Pico de C no detectado

La introducción de hidrógeno en la síntesis de CNF conlleva un ligero aumento del tamaño de cristal en la dirección *c* (L_c), mientras que la distancia interplanar apenas se ve alterada. Cabe mencionar que el efecto de la temperatura tiene una mayor importancia en

términos relativos que el efecto del hidrógeno. Sorprendentemente, para un 50% de H₂ no se detectó carbono en los XRD a pesar de que en el seguimiento de reacción sí se produjo una cierta conversión de metano, aunque muy baja.

Los análisis por espectroscopía Raman resultaron en los espectros representados en la [figura III.27](#).

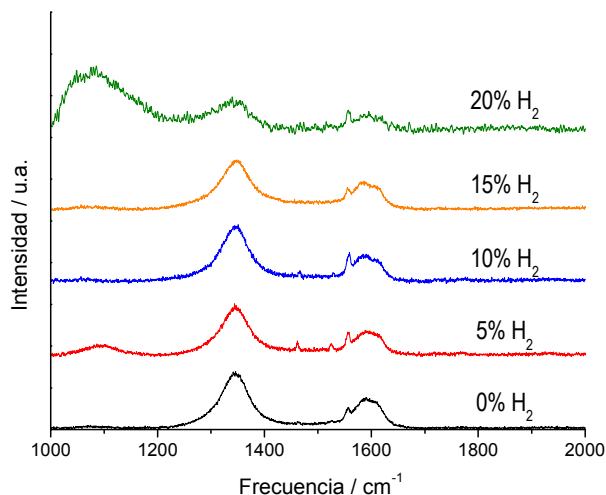


Fig. III.27. Efecto de las distintas concentraciones de H₂ en los espectros Raman de las CNF.

Se obtienen los picos debidos a las bandas D, G y D' como en las CNF producidas con metano puro. Obsérvese que para la muestra obtenida con un 20% de H₂ se presenta un pico ancho con una intensidad relativa mayor que las de las bandas D y G, centrado a unos 1080 cm⁻¹. Del mismo modo se analizaron por espectroscopía Raman las CNF obtenidas a 650°C y 700°C con distintas cantidades de hidrógeno, resultados que se muestran en la [tabla III.8](#).

Tabla III.8. Propiedades estructurales de las CNFs en función de la concentración de H₂, Raman.

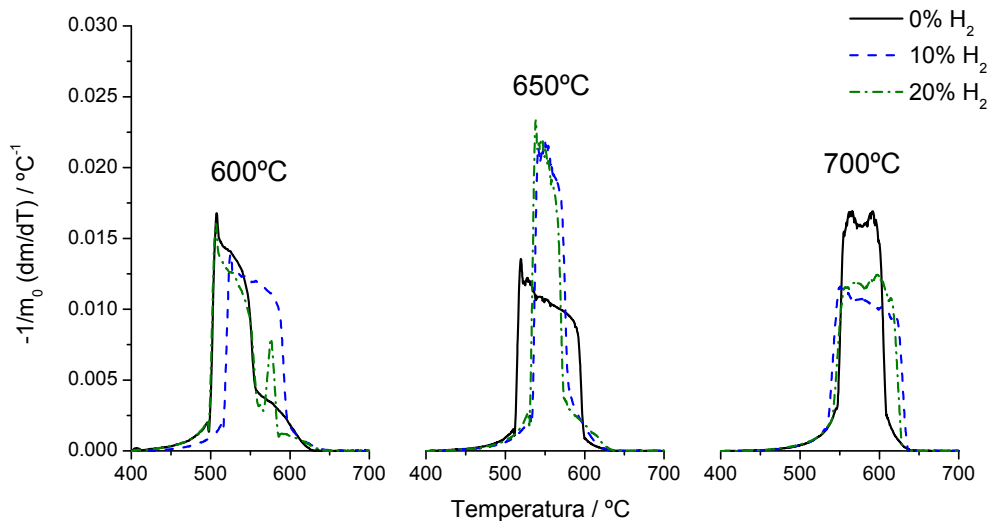
Temperatura	Hidrógeno	Posición pico D	Posición pico G	Posición pico D'	I _D /I _G	L _a
°C	%	cm ⁻¹	cm ⁻¹	cm ⁻¹		nm
600	0	1345,1	1580,5	1610,1	2,11	2,1
	5	1345,1	1586,7	1613,0	2,23	< 2
	10	1345,2	1585,8	1613,5	2,31	< 2
	15	1347,6	1586,3	1615,0	1,89	2,3
	20	1343,6	1581,4	-	1,68	2,6

Tabla III.8. continuación

Temperatura °C	Hidrógeno %	Posición pico D cm ⁻¹	Posición pico G cm ⁻¹	Posición pico D' cm ⁻¹	I _D /I _G	L _a nm
650	0	1346,2	1580,9	1610,3	2,00	2,2
	10	1344,7	1578,1	1610,4	1,68	2,6
	15	1345,7	1580,6	1611,3	1,85	2,4
	20	1347,0	1584,7	1614,0	2,06	2,1
700	0	1346,1	1578,3	1612,4	1,55	2,8
	10	1346,4	1578,0	1612,8	1,37	3,2
	20	1345,3	1574,9	1611,1	1,36	3,2

Las CNF obtenidas con mezclas metano/hidrógeno presentan relaciones I_D/I_G ligeramente inferiores a las obtenidas con metano puro, en líneas generales, si bien a 600°C y 5-10% de H_2 se observa un ligero aumento. En cualquier caso presumiblemente el número de defectos de las muestras carbonosas disminuye con la introducción de hidrógeno en la síntesis.

El análisis estructural se completó con análisis termogravimétrico en aire. La [figura III.28](#) muestra los termogramas obtenidos en la oxidación de CNF a tres valores de temperatura y tres valores de concentración de hidrógeno distintos.

Fig. III.28. TGA-aire de las CNF obtenidas a distintas temperaturas y concentraciones de H_2 .

Las CNF se oxidan a temperaturas entre 450°C y 650°C, presentando picos con una zona central más o menos plana indicativo de una velocidad de oxidación (pérdida de

masa) constante durante un cierto intervalo de temperaturas. Cuando se introduce hidrógeno en la síntesis, las CNF obtenidas a 600°C y 650°C comienzan su oxidación a una temperatura unos 20°C mayor que las obtenidas con metano puro a esas mismas temperaturas. Las CNF obtenidas a 700°C inician su oxidación a la misma temperatura, pero para completar la oxidación del carbono es necesaria una mayor temperatura para las CNF que han sido sintetizadas con hidrógeno en la alimentación. Estos resultados corroboran lo visto en los análisis de difracción de rayos X y espectroscopía Raman en cuanto al aumento del orden estructural del carbono cuando las nanofibras se sintetizan con mezclas metano/hidrógeno en comparación con la síntesis con metano puro.

III.3.3. Estructura porosa de las CNF

En los experimentos de adsorción de N₂ se obtuvieron isothermas con una forma muy similar a las CNF obtenidas con un 100% de metano, esto es, correspondientes con materiales con microporosidad nula e importante contribución de macro y mesoporos. Los resultados derivados de su análisis por los diversos modelos utilizados en este trabajo se sintetizan en la [tabla III.9](#).

Tabla III.9. Propiedades texturales de las CNFs en función de la concentración de H₂, fisisorción de N₂.

Temperatura °C	Hidrógeno %	Área B.E.T. m ² /g	Área externa (<i>t-plot</i>) m ² /g	Volumen de poro cm ³ /g	Volumen externo (<i>t-plot</i>) cm ³ /g	Tamaño medio de poro nm
600	0	155,8	140,1	0,732	0,723	5,8
	5	158,9	142,3	0,700	0,691	5,4
	10	129,7	117,0	0,576	0,569	5,1
	15	146,3	132,0	0,707	0,699	5,3
	20	134,9	122,3	0,616	0,610	5,3
650	0	123,0	112,5	0,507	0,502	5,1
	10	121,3	108,5	0,437	0,430	4,8
	15	121,4	110,0	0,545	0,539	5,0
	20	126,3	112,8	0,473	0,465	4,8
700	0	107,7	99,6	0,350	0,346	5,5
	10	102,2	94,2	0,341	0,338	5,1
	20	93,1	86,1	0,322	0,318	5,4

En lo que respecta al área superficial específica, la introducción de hidrógeno no afecta considerablemente su valor, o al menos no tanto como lo hace un cambio en la temperatura de síntesis. Sólo en el caso de la síntesis a 600°C se observan disminuciones de área de hasta 25 m²/g al introducir un 10% de hidrógeno, fenómeno que no sucede a temperaturas superiores. En cualquier caso se conserva la baja microporosidad, siendo externa más del 90% del área.

Análogamente sucede con el volumen de poro, cuya máxima variación al introducir hidrógeno ocurre a 600°C y con un 10% de H₂, haciendo disminuir el volumen desde 0,73 cm³/g hasta 0,58 cm³/g.

III.3.4. Conductividad electrónica

De forma semejante al estudio de la temperatura, la conductividad eléctrica se determinó para las CNF obtenidas con distintas proporciones de hidrógeno. Para ello se analizaron las muestras en el intervalo de alturas donde para el apartado anterior los valores fueron máximos (alrededor de 10 mm). La [figura III.29](#) muestra la variación de la conductividad con la presión para las CNF obtenidas a 600°C y distintas cantidades de H₂.

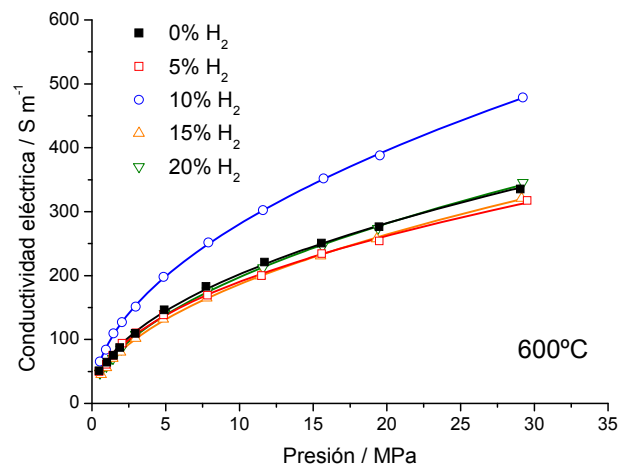


Fig. III.29. Efecto de las distintas concentraciones de H₂ en la conductividad eléctrica de las CNF.

La muestra obtenida con un 10% de hidrógeno muestra una conductividad eléctrica sensiblemente mayor, en todo el intervalo de presiones, que la muestra obtenida con metano puro, mientras que las demás CNF obtenidas con concentraciones de hidrógeno

tanto por encima como por debajo de ese 10% presentan una conductividad prácticamente igual o ligeramente inferior a la obtenida sin hidrógeno.

Si atendemos al grado de compactación de las muestras, podría suceder que el aumento de la conductividad estuviera motivado por una mayor fracción volumétrica de fase conductora, por lo que es fundamental evaluar el cambio en la densidad aparente de los materiales. La [figura III.30](#). muestra la variación de la densidad aparente frente a la presión aplicada. Con la introducción de hidrógeno, los materiales resultantes son ligeramente menos densos, con valores hasta $0,1 \text{ g/cm}^3$ menores, lo cual no justifica entonces la variación observada en la conductividad eléctrica.

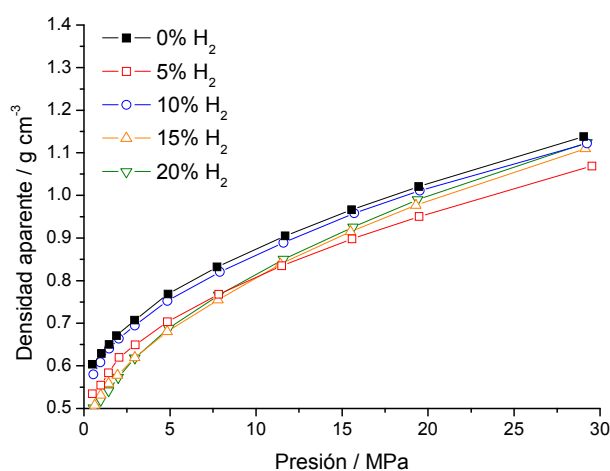


Fig. III.30. Efecto de las distintas concentraciones de H₂ en la densidad aparente de las CNF.

En la [figura III.31](#). se representa la variación de la conductividad con la densidad aparente, donde podemos hacer una comparación directa entre muestras teniendo en cuenta los diferentes grados de compactación.

Efectivamente, la introducción de una cierta cantidad de hidrógeno conlleva un aumento de alrededor de un 40-50% en la conductividad eléctrica, si bien se presenta una concentración óptima, dado que para otras concentraciones relativamente próximas la conductividad eléctrica de las CNFs es similar o ligeramente superior a la obtenida con metano puro.

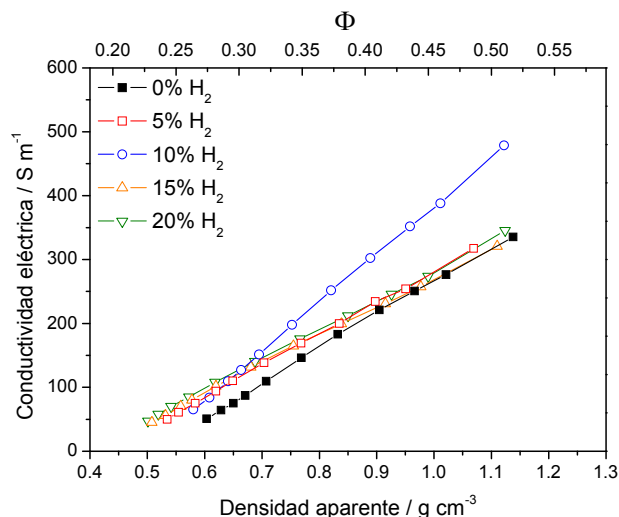


Fig. III.31. Efecto de las distintas concentraciones de H₂ en la conductividad eléctrica de las CNF.

Con el fin de analizar este fenómeno a otros valores de temperatura, se determinaron las conductividades eléctricas de las CNFs obtenidas a 650°C y 700°C. La figura III.32 representa los valores de conductividad para tres valores de densidad aparente (0,65 g/cm³, 0,80 g/cm³ y 1,00 g/cm³) en función del porcentaje de hidrógeno y la temperatura.

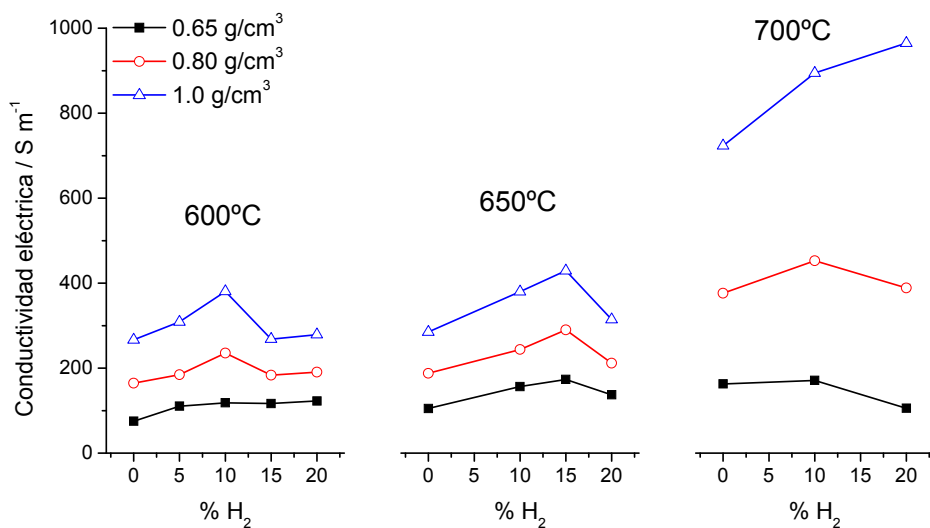


Fig. III.32. Efecto de las distintas concentraciones de H₂ a distintas temperaturas en la conductividad eléctrica de las CNF a tres valores de densidad aparente distintos.

De forma general se observa un aumento de la conductividad al introducir hidrógeno en la mezcla reactiva, presentando un valor máximo para una concentración que depende de la temperatura y que parece encontrarse entre un 10% y un 15% de H₂.

La causa de este notable aumento en la conductividad eléctrica puede tener diferentes orígenes. En primer lugar hemos visto cómo el orden estructural del carbono, analizado por XRD y Raman, aumenta ligera y progresivamente conforme lo hace la cantidad de hidrógeno en la alimentación. Según esto, la conductividad debería crecer progresivamente con la concentración de hidrógeno, independientemente de la temperatura, al igual que ocurre en la [figura III.32](#) para 700°C y densidad aparente de 1 g/cm³. En cambio la presencia de un óptimo hace pensar que mayores cantidades de hidrógeno resultan en un menor número de contactos promedio entre nanofilamentos, con lo que la conductividad eléctrica es menor en comparación con las CNF obtenidas con un porcentaje de hidrógeno de 10-15%. Dado que con un 20% de hidrógeno la conversión de metano disminuye respecto al resto de condiciones, el menor número de contactos puede tener su origen en la gasificación parcial del carbono durante la síntesis.

III.4. EFECTO DE OTROS PARÁMETROS: VELOCIDAD ESPACIAL Y CONCENTRACIÓN DE CH₄

III.4.1. Proceso de crecimiento de CNF

Además de la temperatura y la presencia de hidrógeno en el gas reactante, es conocido que otras variables pueden afectar al crecimiento de nanofibras de carbono, como la presión parcial de los reactantes (en nuestro caso CH₄) o la velocidad espacial del gas a su paso por el lecho sólido.

Como primera aproximación se utilizó un diseño factorial de experimentos (DOE) para obtener la relación entre las variables experimentales y algunas variables respuesta entre unos ciertos límites. La ventaja de un diseño empírico de este tipo es la gran cantidad de información que se puede obtener con un número relativamente bajo de ensayos [Peña, 2002]. Sin embargo, la gran desventaja es la falta de ajuste de los modelos empíricos cuando los datos experimentales presentan un valor óptimo (máximo o mínimo) en una o más respuestas en el dominio seleccionado. Cuando esto ocurre se pueden adoptar diversas estrategias experimentales, como por ejemplo llevar a cabo una técnica de optimización mediante una superficie de respuesta o un método *simplex*.

Tabla III.10. Niveles seleccionados para el diseño de experimentos.

Variable	Nivel		
	-1	0	+1
Temperatura (°C)	550	650	750
Velocidad espacial (L _{NTP} / g _{pc} h)	4	7	10
Presión parcial CH ₄ (atm)	0,50	0,75	1

Se utilizó un diseño de tipo 2³, es decir, con tres factores (temperatura, velocidad espacial y presión parcial de metano) en dos niveles, y se llevaron a cabo tres réplicas en el punto central a modo de evaluación del error experimental. Los valores seleccionados para la temperatura, velocidad espacial y presión parcial de metano (en nitrógeno) son los mostrados en la [tabla III.10](#).

Combinando los niveles superior e inferior de las 3 variables se obtienen un total de 8 series experimentales, a las que se añaden las 3 réplicas en el punto central, haciendo un total de 11 experimentos. La cantidad de carbono depositado en cada uno de ellos se representa en la [figura III.33](#).

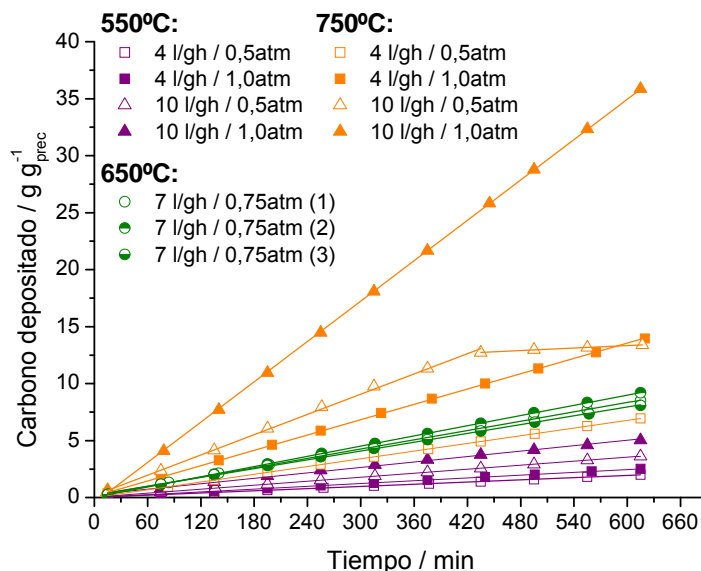


Fig. III.33. Cantidad de carbono depositado en función de las condiciones de reacción.

Como era de esperar, la cantidad de carbono depositado aumenta conforme lo hacen la temperatura, la velocidad espacial y la presión parcial de metano. En la [tabla III.11](#) se resumen las características del proceso de crecimiento para cada una de las condiciones ensayadas. En una sola de las condiciones se observó una disminución de la velocidad de deposición de carbono pasadas unas siete horas de reacción, que se manifiesta por una disminución de la pendiente en la curva de deposición de carbono ([figura III.33](#)).

Tabla III.11. Velocidad de deposición y conversión promedio de metano en los ensayos DOE.

Condiciones de síntesis	Velocidad	Conversión
$T^a / SV / p_{CH_4}$	deposición	metano
(°C) / (L _{NTP} ·g _{pc} ⁻¹ ·h ⁻¹) / (atm)	mg _c /g _{pc} min	%
550 / 4 / 0,5	3,2	20,0
550 / 4 / 1,0	4,1	12,7
550 / 10 / 0,5	5,8	14,6
550 / 10 / 1,0	8,0	15,2

* Calculada en el primer tramo lineal, antes de la desactivación.

Tabla III.11. continuación.

Condiciones de síntesis T ^a / SV / p _{CH₄} (°C) / (L _{NTP} ·g _{pc} ⁻¹ ·h ⁻¹) / (atm)	Velocidad deposición mg _c /g _{pc} min	Conversión metano %
750 / 4 / 0,5	11,3	69,2
750 / 4 / 1,0	22,4	68,7
750 / 10 / 0,5	29,6*	71,5*
750 / 10 / 1,0	59,0	71,4
650 / 7 / 0,75 (1)	13,6	29,7
650 / 7 / 0,75 (2)	14,9	32,1
650 / 7 / 0,75 (3)	12,9	28,1

* Calculada en el primer tramo lineal, antes de la desactivación.

El objetivo perseguido en el estudio de diferentes velocidades espaciales de gas y presiones parciales de metano es modificar la velocidad de crecimiento de las CNF manteniendo la temperatura de reacción y sin la necesidad de introducir otra especie reactiva como el hidrógeno. A continuación veremos cómo esto puede o no influir sobre las propiedades de las CNF que se han estudiado con anterioridad en el capítulo.

III.4.2. Influencia de las condiciones de reacción sobre las características de CNF

El análisis estadístico de los resultados obtenidos, tomando como variables de respuesta algunas de las propiedades de interés de las CNF, se resume en la [tabla III.12](#). El modelo de regresión utilizado es un modelo lineal que toma la forma de la [ecuación III.3](#):

$$Y = b_0 + b_1 T + b_2 SV + b_3 p_{CH_4} \quad (\text{ec. III.3.})$$

donde Y es la variable respuesta, b_0 , b_1 , b_2 y b_3 son las constantes de la regresión lineal, y T , SV y p_{CH_4} son las variables independientes temperatura, velocidad espacial y presión parcial de metano, respectivamente. Comúnmente se codifican las variables independientes de modo que tomen valores entre -1 para el nivel inferior y +1 para el nivel superior ([tabla III.10](#)). El ajuste del modelo lineal se evaluó por medio de R^2 y el test F de análisis de varianza (ANOVA). Las interacciones de segundo orden o mayor se han

eliminado del modelo porque su significancia en todas las variables estudiadas resultó ser mucho menor que el error experimental (p -valores superiores a 0,20).

Tabla III.12. Resultados del análisis de varianza en el modelo lineal propuesto mediante DOE.

Parámetro	Variable dependiente			
	Área B.E.T.	Volumen de poro	L_c	$c/2$
p-valor:				
T	0,010	0,013	0,001	0,197
SV	0,148	0,082	0,170	0,411
p_{CH_4}	0,131	0,789	0,331	0,964
R² (%)	94,2	95,4	96,3	49,8

La variación explicada, R^2 , es la fracción de la variación total que es explicada por el modelo de regresión. Algunas de las variables respuesta analizadas como el área B.E.T., el volumen de poro o el tamaño de cristal (L_c), presentan valores de R^2 elevados, mayores de 94%, lo que significa que el modelo empírico utilizado explica, al menos, un 94% de la variación observada. A modo de ejemplo se incluye en la [tabla III.12](#) los resultados obtenidos con la variable distancia entre grafenos ($c/2$), cuyos resultados indican que no depende linealmente de las variables estudiadas.

Tabla III.13. Resultados del análisis de varianza en el modelo lineal propuesto mediante DOE.

Modelo	Área B.E.T.	Volumen de poro	L_c	$c/2$
	m^2/g	cm^3/g	nm	nm
Desv. estándar	13,1	0,07	0,9	0,002
$Y_{pc, experimental}$	148,6	0,46	7,7	0,338
$Y_{pc, modelo} (b_0)$	140,0	0,45	7,2	0,340
b_1	-32,3	-0,15	1,7	-0,001
b_2	7,5	0,06	-0,4	0,001
b_3	8,1	0,01	0,3	0

Se adoptó un intervalo de confianza del 95%. El análisis de los p -valores para cada variable respuesta claramente indica una contribución no significativa de la velocidad espacial ni de la presión parcial de metano sobre las propiedades estudiadas, siendo los p -

valores superiores en todos los casos a 0,05. Este hecho se corrobora por comparación entre las constantes del modelo lineal (b_2 y b_3) y la desviación estándar calculada en el punto central. A modo de ejemplo, aunque un aumento de la velocidad espacial de $3 L_{NTP}/g_{pc}$ h conlleva un aumento del área superficial de $7,5 \text{ m}^2/\text{g}$ (b_2), esta variación es inferior al error experimental de $13,1 \text{ m}^2/\text{g}$ (desviación estándar), con lo que no podemos asumir que la variación experimental se deba sólo a la variación de la velocidad espacial.

Por otro lado, otras variables como la distancia entre grafenos ($c/2$), la temperatura de oxidación (TGA-aire) o el diámetro de nanofibras, entre otras, presentan valores de R^2 muy inferiores (50-80%). Este hecho puede deberse a un comportamiento no lineal de dichas variables respuesta con las variables independientes estudiadas. Para su estudio pueden adoptarse varias estrategias experimentales.

Resumiendo, a pesar de que se ha variado la velocidad de deposición de carbono manteniendo la temperatura y sin introducir una especie reactiva en el medio, o bien las propiedades estudiadas no cambian significativamente en comparación con el efecto que tiene la temperatura, o bien el modelo que explica dicha variación no sigue una tendencia lineal. A pesar de las bien conocidas limitaciones de este tipo de modelos empíricos, un estudio estadístico utilizando un sencillo modelo lineal nos ha permitido analizar cómo la variación en las propiedades de las nanofibras de carbono es mucho más importante cuando cambia la temperatura de síntesis que cuando lo hacen otras variables de proceso. De este modo se puede decir que el área superficial específica aumenta del orden de $30 \text{ m}^2/\text{g}$ por cada disminución de 100°C de temperatura, el volumen de poro aumenta en el mismo sentido unos $0,15 \text{ cm}^3/\text{g}$, mientras que el tamaño de cristal de carbono disminuye unos $1,7 \text{ nm}$. Para el resto de variables se hace necesario un estudio más en profundidad como el que se ha acometido en las secciones anteriores y que ha sido discutido en mayor detalle.

III.4.3. Efecto de la velocidad espacial

Como se ha indicado anteriormente, la variación de la velocidad espacial en la reacción de descomposición de metano conlleva, o una variación no significativa de algunas propiedades como la distancia entre grafenos o la resistencia a la oxidación, o bien una variación no explicable con un modelo empírico lineal. En este segundo caso, la velocidad espacial parece tener una mayor repercusión sobre las propiedades de CNF que la que tiene la presión parcial de metano y es por ello que se ha ampliado su estudio. Dentro de los

valores estudiados en esta tesis para las variables independientes, un aumento de la velocidad espacial en el reactor lleva asociado una mayor velocidad de crecimiento del carbono. Veremos en esta sección como esto puede afectar a distintas propiedades de interés.

En la [figura III.34](#) se representa la variación de propiedades cristalinas del carbono como el tamaño de cristal en direcciones c (L_c) y a (L_a) y la distancia entre grafenos ($c/2$) en función de la temperatura a dos velocidades espaciales deferentes.

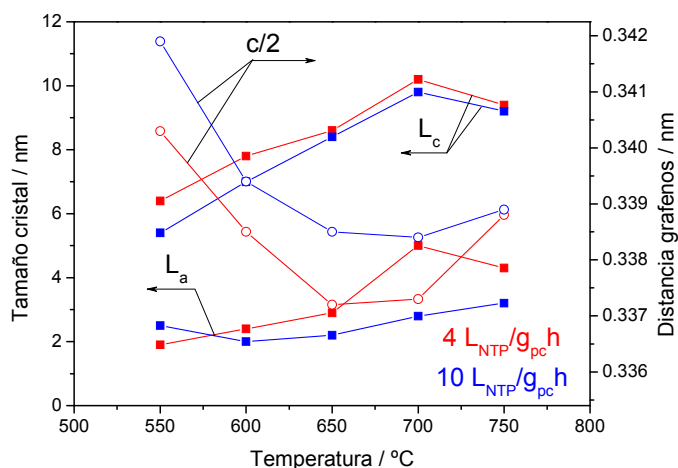


Fig. III.34. Propiedades cristalinas del carbono en las CNF sintetizadas a dos velocidades espaciales distintas (en rojo: $4 L_{NTP}/g_{pc}h$, en azul: $10 L_{NTP}/g_{pc}h$) y en función de la temperatura.

A priori un aumento de la velocidad espacial conlleva un distanciamiento mayor entre grafenos, del orden de 0,001nm y un menor tamaño de cristal, de entre 0,2nm y 1nm menor en la dirección c y de hasta 2,2nm menor en la dirección a del carbono. Según el análisis de varianza realizado en la sección anterior, estos cambios derivados de la síntesis a distintas velocidades espaciales de gas se encuentran en el orden de magnitud de la desviación estándar, aunque la variación sigue el mismo sentido en todos ellos.

De manera semejante se obtuvieron los datos de área superficial específica y volumen de poro, mediante fisisorción de nitrógeno, representados en la [figura III.35](#).

Como se puede observar, la variación del área superficial específica con la velocidad espacial es prácticamente nula, siendo dependiente de la temperatura principalmente. En cambio, la variación del volumen de poro sí es significativa en todo el intervalo de temperaturas ensayadas, siendo entre 0,1 y 0,3 cm^3/g mayor al aumentar la velocidad

espacial de 4 a 10 $L_{NTP}/g_{pc}h$, que suponen un aumento de entre un 33% y un 85% en el volumen de poro.

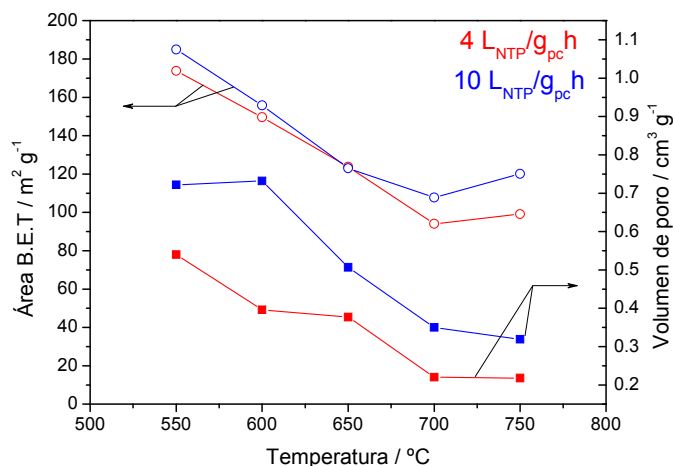


Fig. III.35. Propiedades texturales del carbono en las CNF sintetizadas a dos velocidades espaciales distintas (en rojo: 4 $L_{NTP}/g_{pc}h$, en azul: 10 $L_{NTP}/g_{pc}h$) y en función de la temperatura.

Finalmente, la figura III.36 muestra la conductividad eléctrica de las CNF en función de su temperatura de síntesis, para dos velocidades espaciales y a tres valores diferentes de densidad aparente.

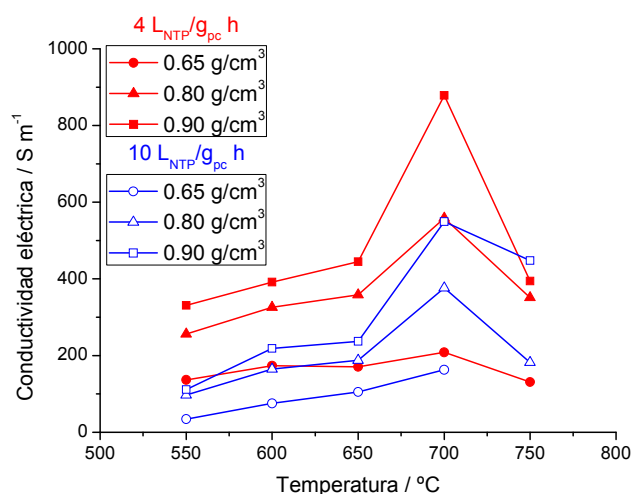


Fig. III.36. Conductividad eléctrica de las CNF sintetizadas a dos velocidades espaciales distintas (en rojo: 4 $L_{NTP}/g_{pc}h$, en azul: 10 $L_{NTP}/g_{pc}h$) y en función de la temperatura y la densidad aparente (cuando es posible).

Por comparación de las curvas a una misma densidad aparente, la conductividad eléctrica disminuye considerablemente al aumentar la velocidad espacial en la síntesis de

CNF. Como hemos visto, una mayor velocidad espacial favorece mayores volúmenes de poro y al mismo tiempo es ligeramente perjudicial para la estructura cristalina. Ambos efectos combinados conllevan una disminución de la conductividad eléctrica del material de una magnitud similar a la de disminuir la temperatura: p.e. para la conductividad determinada a $0,80 \text{ g/cm}^3$ de densidad, aumentar la velocidad espacial de $4 \text{ L}_{\text{NTP}}/\text{g}_{\text{pc}} \text{ h}$ a $10 \text{ L}_{\text{NTP}}/\text{g}_{\text{pc}} \text{ h}$ a una temperatura de 700°C tiene el mismo efecto que disminuir la temperatura de 700°C a 650°C , cambios que van en el mismo sentido que los observados en la estructura cristalina y la textura de las CNF.

III.5. CONCLUSIONES

A lo largo del capítulo hemos visto cómo es posible modificar las propiedades de las nanofibras de carbono tan sólo variando las condiciones de síntesis. La temperatura es especialmente importante en este sentido, aunque es posible cambiar algunas propiedades modificando la composición del gas y las condiciones fluidodinámicas en el reactor.

Los filamentos presentan distribuciones de diámetro relativamente anchas, con promedios entre 25 nm y 65 nm, mayores cuanto mayor es la temperatura de síntesis. En todos los casos se observó la formación de la estructura denominada *fishbone*, o lo que es lo mismo, con láminas inclinadas respecto al eje de crecimiento.

El carbono que constituye la estructura filamentosa de las nanofibras presenta una estructura cristalina muy ordenada, con tamaños de cristal del orden de 6-10 nm en dirección perpendicular a las láminas grafénicas, y de 2-5 nm en dirección paralela a dichas láminas. El espaciado entre las mismas es de 0,34 nm, ligeramente superior al del grafito y característico de carbonos turbostráticos. Se puede lograr un mayor ordenamiento estructural mediante un aumento de la temperatura y con la introducción de hidrógeno (10-20%) junto al metano durante el proceso de síntesis.

El espaciado entre nanofilamentos da lugar a una estructura meso o macroporosa con áreas superficiales específicas entre 90 m²/g y 180 m²/g y volúmenes de poro entre 0,20 cm³/g y 0,60 cm³/g, con una distribución de poros muy ancha. Los mayores valores de estos parámetros se consiguen disminuyendo la temperatura de síntesis y aumentando la velocidad espacial en el reactor, pudiendo alcanzar volúmenes de poro de hasta 0,75 cm³/g.

La conductividad eléctrica de las nanofibras de carbono depende de las condiciones para su determinación. La compresión de un lecho formado por agregados de nanofibras conlleva al aumento de la fracción volumétrica de fase conductora, y por tanto, al aumento de la conductividad eléctrica medida. El aumento de la temperatura de síntesis tiene como resultado un aumento de la conductividad, siendo muy acusado este efecto a mayores temperaturas, donde la conductividad aumenta casi de forma exponencial. A altos grados de compactación (altas presiones) la conductividad puede variar entre 300 S/m y 3000 S/m para nanofibras obtenidas a 550°C y a 750°C respectivamente. Particularmente interesante es el efecto de la composición del gas durante la síntesis sobre esta propiedad. Se observó

una cantidad óptima de hidrógeno (10-15%) que, junto al metano, provoca un aumento de la conductividad de hasta un 50%.

Referencias bibliográficas

- Angoni K. Remarks on the structure of carbon materials on the basis of Raman spectra. *Carbon*, 31 (1993) 537-547.
- Celzard A., Marêché J.F., Payot F., Furdin G. Electrical conductivity of carbonaceous powders. *Carbon*, 40 (2002) 2801-2815.
- Chen D., Christensen K.O., Ochoa-Fernández E., Yu Z., Tøtdal B., Latoree N., Monzón A., Holmen A. Synthesis of carbon nanofibers: effects of Ni crystal size during methane decomposition. *Journal of Catalysis*, 229 (2005) 82-96.
- De Bokx P.K., Kock A.J.H.M., Boellaard E., Klop W., Geus J.W. The formation of filamentous carbon on iron and nickel catalysts. I. Thermodynamics. *Journal of Catalysis*, 96 (1985) 454-467.
- Endo M., Takeuchi K., Hiraoka T., Furuta T., Kasai T., Sun X., Kiang C.H., Dresselhaus M.S. Stacking nature of graphene layers in carbon nanotubes and nanofibres. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 58 (1997) 1707-1712.
- Euler K.J. The conductivity of compressed powders. A review. *Journal of Power Sources*, 3 (1978) 117-136.
- Fenelonov V.B., Derevyankin A.Y., Okkel L.G., Avdeeva L.B., Zaikovskii V.I., Moroz E.M., Salanov A.N., Rudina N.A., Lokholobov V.A., Saikhutdinov S.K. Structure and texture of filamentous carbons produced by methane decomposition on Ni and Ni-Cu catalysts. *Carbon*, 35 (1997) 1129-1140.
- Figueiredo J.L., Bernardo C.A., Chludzinski J.J.Jr., Baker R.T.K. The reversibility of filamentous carbon growth and gasification. *Journal of Catalysis*, 110 (1988) 127-138.
- González D., Altin O., Eser S., García A.B. Temperature-programmed oxidation studies of carbon materials prepared from anthracites by high temperature treatment. *Materials Chemistry and Physics*, 101 (2007) 137-141.
- Gregg S.J., Sing K.S.W. Adsorption, surface area and porosity. Academic Press Inc., ISBN: 0-12-300956-1 (1982) London.
- Kuvshinov G.G., Mogilnykh Y.I., Kuvshinov D.G., Zaikovskii V.I., Avdeeva L.B. Peculiarities of filamentous carbon formation in methane decomposition on Ni-containing catalysts. *Carbon*, 36 (1998) 87-97.
- 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.

- Maillard F., Simonov P.A., Savinova E.R. Carbon materials as supports for fuel cell electrocatalysts. Capítulo 12 de "Carbon materials for catalysis" Editado por P. Serp y J.L. Figueiredo. John Wiley & Sons, Inc., ISBN: 978-0-470-17885-0 (2009) New Jersey.
- Nolan P.E., Lynch D.C., Cutler A.H. Carbon deposition and hydrocarbon formation on group VIII metal catalysts. *Journal of Physical Chemistry*, 102 (1998) 4165-4175.
- Peña D. Regresión y diseño de experimentos. Alianza Editorial, ISBN: 9788420686950 (2002) Madrid.
- Pinilla J.L., Suelves I., Lázaro M.J., Moliner R., Palacios J.M. Activity of NiCuAl catalyst in methane decomposition studied using a thermobalance and the structural changes in the Ni and the deposited carbon. *International Journal of Hydrogen Energy*, 33 (2008) 2515-2524.
- Reshetenko T.V., Avdeeva L.B., Ismagilov Z.R., Chuvilin A.L., Ushakov V.A. Carbon capacious Ni-Cu-Al₂O₃ catalysts for high-temperature methane decomposition. *Applied Catalysis A: General*, 247 (2003^a) 51-63.
- Reshetenko T.V., Avdeeva L.B., Ismagilov Z.R., Pushkarev V.V., Cherepanova S.V., Chuvilin A.L., Likholobov V.A. Catalytic filamentous carbon. Structural and textural properties. *Carbon*, 41 (2003^b) 1605-1615.
- Rodríguez N.M. A review of catalytically grown carbon nanofibers. *Journal of Materials Research*, 8 (1993) 3233-3250.
- Rodríguez N.M., Chambers A., Baker R.T.K. Catalytic engineering of carbon nanostructures. *Langmuir*, 11 (1995) 3862-3866.
- Romero A., Garrido A., Nieto-Márquez A., de la Osa A.R., de Lucas A., Valverde J.L. The influence of operating conditions on the growth of carbon nanofibers on carbon nanofiber-supported nickel catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 319 (2007) 246-258.
- Romero A., Garrido A., Nieto-Márquez A., Sánchez P., de Lucas A., Valverde J.L. Synthesis and structural characteristics of highly graphitized carbon nanofibers produced from the catalytic decomposition of ethylene: influence of the active metal (Co, Ni, Fe) and the zeolite type support. *Microporous and Mesoporous Materials*, 110 (2008) 318-329.
- Shaikhutdinov S.K., Zaikovskii V.I., Avdeeva L.B. Coprecipitated Ni-alumina and Ni-Cu-alumina catalysts of methane decomposition and carbon deposition. III. Morphology and surface structure of the carbon filaments. *Applied Catalysis A: General*, 148 (1996) 123-133.
- 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.

- Toebes M.L., Bitter J.H., Van Dillen A.J., De Jong K.P. Impact of the structure and reactivity of nickel particles on the catalytic growth of carbon nanofibers. *Catalysis Today*, 76 (2002) 33-42.
- Tuinstra F., Koenig J.L. Raman spectrum of graphite. *Journal of Chemical Physics*, 53 (1970) 1126-1130.
- Van der Lee M.K., Van Dillen A.J., Geus J.W., De Jong K.P., Bitter J.H. Catalytic growth of macroscopic carbon nanofiber bodies with high bulk density and high mechanical strength. *Carbon*, 44 (2006) 629-637.
- Villacampa J.I., Royo C., Romeo E., Montoya J.A., Del Angel P., Monzón A. Catalytic decomposition of methane over Ni-Al₂O₃ coprecipitated catalysts. Reaction and regeneration studies. *Applied Catalysis A: General*, 252 (2003) 363-383.
- Yu Z, Chen D, Tøtdal B, Holmen A. Parametric study of carbon nanofiber growth by catalytic ethylene decomposition on hydrotalcite derived catalysts. *Materials Chemistry and Physics*, 92 (2005) 71-81.

**FUNCIONALIZACIÓN Y ACTIVACIÓN DE
NANOFIBRAS DE CARBONO**

En este capítulo se aborda el estudio de dos tipos de tratamientos químicos y sus efectos sobre las propiedades de las nanofibras de carbono. El primero de ellos, la funcionalización, consiste en una oxidación controlada en disolución ácida para la generación de grupos superficiales oxigenados de naturaleza diversa. El segundo, la activación, persigue el aumento de área superficial para lograr un mayor desarrollo textural. Se analizan los efectos que dichos tratamientos tienen sobre características como la estructura cristalina, porosidad, morfología y conductividad eléctrica entre otros.

IV.1. INTRODUCCIÓN

La naturaleza inerte e hidrófoba de las nanofibras de carbono puede resultar un inconveniente en algunas aplicaciones. Para su uso como soporte catalítico es importante poder modificar su superficie mediante, por ejemplo, la introducción de grupos superficiales oxigenados. Así se puede lograr una mejor interacción de la superficie carbonosa con los complejos metálicos típicamente utilizados como precursores catalíticos, e incluso dichos grupos funcionales pueden servir como sitios de anclaje para la inmovilización de grandes moléculas o partículas metálicas [Rodríguez-Reinoso, 1998]. Con diferencia, la introducción de oxígeno en forma de grupos funcionales es la estrategia más utilizada frente a otros elementos como nitrógeno, azufre u otros, siendo habitualmente el primer paso para la introducción de funcionalidades más complejas.

Los efectos de la oxidación de materiales carbonosos clásicos como los carbones activados, los negros de carbono y los materiales grafiticos han sido estudiados en profundidad en numerosos trabajos [Figueiredo, 1999; Serp, 2009]. En cambio, son más escasos los trabajos dedicados al estudio sobre la oxidación de materiales emergentes como las nanofibras de carbono y la influencia en sus propiedades. Cabe citar los trabajos de Darmstadt y cols. [Darmstadt, 1997] sobre la oxidación de fibras de carbono (que no nanofibras) con HNO_3 , donde obtuvieron que tanto el área superficial como el grado de ordenamiento cristalino se veían afectados por la oxidación. En trabajos más recientes de la Universidad de Utrecht [Ros, 2002^a; Ros, 2002^b; Toebe, 2004; Plomp, 2009], se ha ampliado el conocimiento acerca de la influencia de la oxidación sobre la química superficial y la porosidad de CNF, principalmente. La generación de grupos superficiales oxigenados tan sólo es eficiente cuando se emplean agentes oxidantes relativamente fuertes como permanganato de potasio o ácidos de distinta naturaleza, en contraposición a oxígeno, peróxido de hidrógeno u otros, debido al mencionado carácter inerte del carbono de las CNF. Se ha analizado el efecto de la temperatura y la duración del tratamiento de oxidación concluyendo que la cantidad de grupos funcionales aumenta cuando aumenta cualquiera de ambos hasta un cierto límite.

La oxidación superficial ocurre preferencialmente en los defectos de las nanofibras. La estructura cristalina original de las CNF no se ve, en general, afectada por dichos tratamientos, mientras que la estructura porosa sí puede verse modificada, generalmente aumentando el área superficial y el volumen de poro. La causa del aumento de área ha sido explicada por un aumento de la rugosidad superficial [Ros, 2002^a] o bien por la eliminación

del catalizador de crecimiento, dejando accesible el espacio interno de las nanofibras huecas [Toebe, 2004].

En literatura se han utilizado técnicas como la espectroscopía infrarroja (FTIR), el análisis termogravimétrico con detección por espectrometría de masas (TGA-MS), la titración química o la espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) para la determinación de la cantidad y naturaleza de los grupos oxigenados formados. En este trabajo se ha utilizado la desorción a temperatura programada (TPD) [Figueiredo, 1999] aprovechando la experiencia previa del grupo de conversión de combustibles en el estudio de la química superficial de diversos materiales de carbono funcionalizados [Calvillo, 2008], gracias a la cual es posible cuantificar el oxígeno presente en la superficie y estimar la naturaleza de los grupos oxigenados de los que forma parte a partir del CO y CO₂ que desorben a ciertos valores de temperatura. Una mayor profundización en los criterios de selección para la determinación de los grupos oxigenados superficiales se puede consultar en otros trabajos [Boehm, 1994 y 2002].

En esta tesis se ha estudiado el efecto de la oxidación bajo tres condiciones sobre tres nanofibras de carbono con distintas propiedades, seleccionadas a partir de los estudios mostrados en el capítulo anterior. Se ha profundizado en el estudio de la conductividad electrónica, su dependencia con otras propiedades y el efecto que la creación de grupos funcionales de diversa naturaleza tiene sobre las mismas.

Por otro lado, a pesar de las ventajas de algunas de sus propiedades físico-químicas, las nanofibras de carbono presentan un área superficial específica relativamente baja (entre 80 y 250 m²/g) en comparación con otros materiales carbonosos con áreas de hasta 1500 m²/g, siendo éste uno de los factores importantes que limitan su aplicabilidad. Una posibilidad para aumentar el área superficial tratando de conservar la integridad del material (y por tanto sus propiedades) es mediante un proceso de activación [Yoon, 2004]. Este tipo de tratamiento se ha utilizado históricamente para la obtención de carbones activados a partir de variados precursores de carbono [Rodríguez-Reinoso, 1992]. Se describen en literatura dos tipos de activación: la activación “física” o “térmica”, utilizando para ello CO₂, O₂ o H₂O por norma general; y la activación química, usando H₃PO₄, ZnCl₂ o KOH, aunque ambos tipos se fundamentan en una reacción química [Lozano-Castelló, 2001; Lillo-Ródenas, 2003].

En la activación de un material carbonoso convencional se elimina de la superficie el carbono de naturaleza más reactiva, generalmente favoreciendo la generación de

microporos. La generación de microporos puede resultar un problema para su aplicación como soporte catalítico, tanto a nivel de eficiencia del funcionamiento del catalizador, puesto que la fase activa puede quedar inutilizada en los microporos, como a nivel de difusión de reactivos y productos de la reacción catalítica, siendo preferible la presencia de poros en el rango de los mesoporos para facilitar el transporte de materia. Estudios recientes han mostrado que es posible aumentar el área superficial de CNF mediante activación química con KOH, llegando a incrementos de hasta el 350%, si bien se consiguen a través de la creación de microporosidad (poros menores de 2 nm) e incluso ultramicroporosidad (<0,7 nm) [Jiménez, 2009], presumiblemente después de destruir la nanoestructura original del material y mediante generación de defectos en el carbono resultante de dicha destrucción.

En esta tesis se ha estudiado una CNF con un mayor grado de grafitización que las descritas en bibliografía, sometiéndola a un tratamiento de activación química de menor intensidad con KOH con objeto de mantener tanto su escasa (o incluso nula) microporosidad original como la nanoestructura que las caracteriza.

IV.2. FUNCIONALIZACIÓN DE NANOFIBRAS DE CARBONO

IV.2.1. Química superficial

El principal objetivo de los tratamientos de oxidación llevados a cabo sobre las nanofibras de carbono es el de aumentar la cantidad de grupos superficiales oxigenados, y en concreto, en forma de uno o varios grupos que puedan ser de interés para su aplicación en un determinado campo o favorecer un proceso en concreto.

En esta sección se resumirán los resultados obtenidos en la oxidación de tres nanofibras de carbono con propiedades representativas de las distintas nanofibras estudiadas hasta el momento. El objetivo es analizar cómo diferentes grados de oxidación afectan a la cantidad y naturaleza de los grupos superficiales oxigenados generados. Se han utilizado para ello tres condiciones de oxidación, a saber:

- Mezcla 1:1 en volumen de ácidos nítrico (65%) y sulfúrico (96%) a temperatura ambiente (ca. 25°C), que llamaremos **NS-25**.
- Mezcla 1:1 en volumen de ácidos nítrico (65%) y sulfúrico (96%) a temperatura de ebullición (ca. 110-120°C), que llamaremos **NS-110**.
- Ácido nítrico (65%) a temperatura de ebullición (ca. 110°C), que llamaremos **N-110**.

Los detalles del procedimiento experimental se describen en el **Capítulo II** de esta tesis. En la **figura IV.1** se representan las curvas de desorción a temperatura programada (TPD) de CO y CO₂ para una CNF con un alto grado de cristalinidad (L_c de 11 nm y $c/2$ de 0,338 nm) y un bajo desarrollo textural (baja área superficial, 87 m²/g; y bajo volumen de poro, 0,30 cm³/g), sintetizada a 700°C, que denominaremos de aquí en adelante **CNF700**.

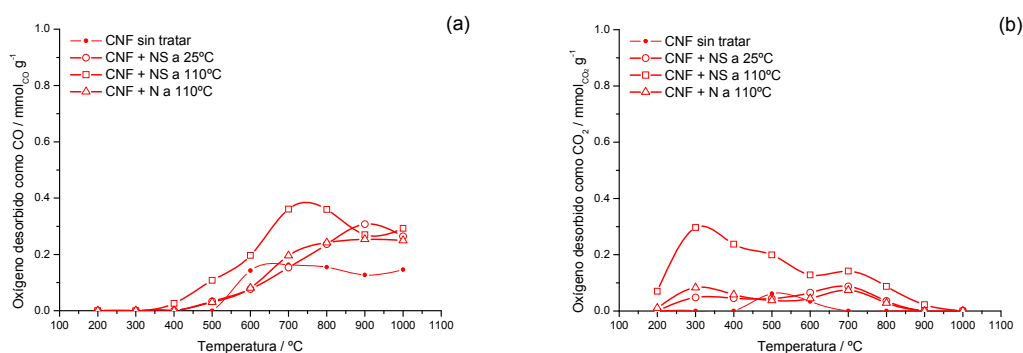


Figura IV.1. Perfiles de desorción de (a) CO y (b) CO₂ para la CNF de baja área superficial (87 m²/g) y alto grado de cristalinidad, antes y después de los tratamientos con nítrico-sulfúrico (NS) y nítrico concentrado (N).

En primer lugar se puede observar cómo las CNF sin tratar presentan un pequeño contenido en oxígeno que se desorbe mayoritariamente como CO a partir de 500°C, y una pequeña parte que se desorbe como CO₂ entre 400°C y 700°C. Estas pequeñas cantidades de grupos oxigenados se han podido formar por el simple contacto de las CNF con el aire atmosférico.

Tras los tratamientos de oxidación, el contenido en oxígeno aumenta en las CNF, desorbiéndose como CO e incrementándose la cantidad desorbida tanto a bajas temperaturas (anhídridos) como a más altas temperaturas (carbonilos, quinonas y fenoles); y como CO₂, donde aparecen dos picos centrados en 300°C (ácidos carboxílicos) y en 700°C (lactonas). El tratamiento con mezcla de ácidos nítrico y sulfúrico a 110°C (NS-110) genera una cantidad sensiblemente mayor de grupos funcionales que los otros dos tratamientos utilizados. En este tipo de tratamientos el ion NO₂⁺ ataca la superficie carbonosa, lo que presumiblemente es el primer paso en la introducción de grupos oxigenados [Toebes, 2004]. Es por ello que la severidad del tratamiento aumenta en el orden HNO₃ < HNO₃:H₂SO₄ y con el aumento de la temperatura.

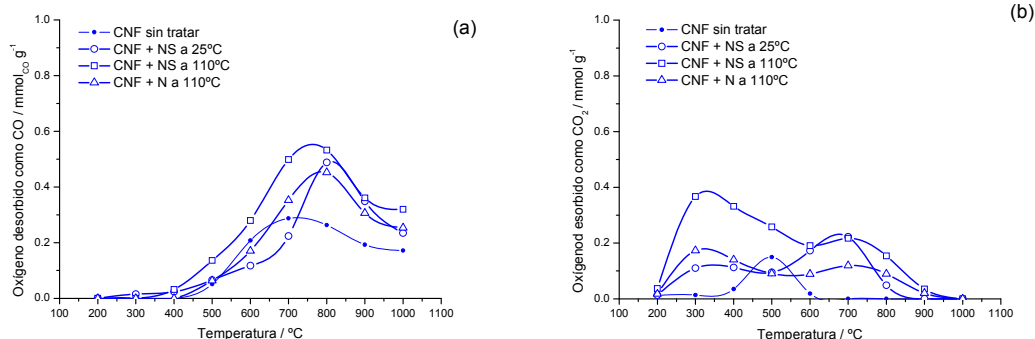


Figura IV.2. Perfiles de desorción de (a) CO y (b) CO₂ para la CNF600, de área superficial intermedia (143 m²/g) y grado de cristalinidad medio, antes y después de los tratamientos con nítrico-sulfúrico (NS) y nítrico concentrado (N).

Con objeto de estudiar el efecto de la funcionalización sobre CNF con características diferentes se funcionalizaron y analizaron dos CNF con mayores desarrollos texturales pero inferiores grados de cristalinidad, obtenidas a 550°C y 600°C. Los perfiles TPD se pueden observar en las figuras IV.2 y IV.3 para la CNF de propiedades intermedias y para la CNF con mayor desarrollo textural, respectivamente.

Los perfiles de desorción presentan un comportamiento análogo al ya comentado con anterioridad para la CNF de alto grado de cristalinidad, si bien las cantidades netas desorbidas son mayores conforme aumenta el área superficial, como cabía esperar debido a su mayor área superficial.

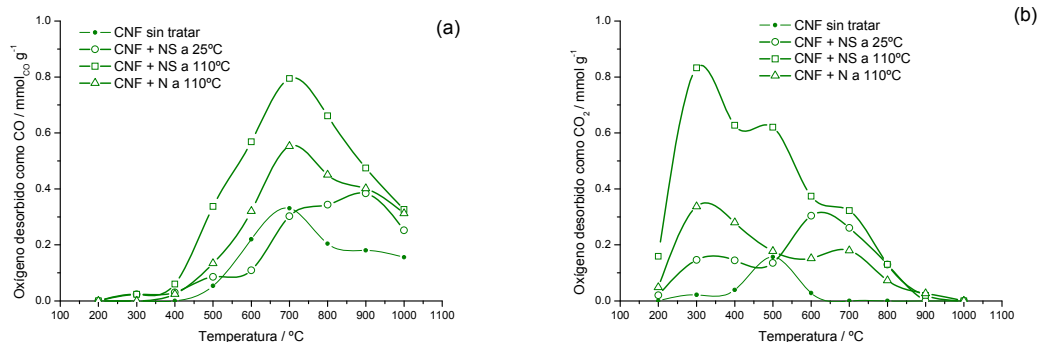


Figura IV.3. Perfiles de desorción de (a) CO y (b) CO₂ para la CNF550 de alta área superficial (185 m²/g) y bajo grado de cristalinidad, antes y después de los tratamientos con nítrico-sulfúrico (NS) y nítrico concentrado (N).

A partir de las curvas antes mostradas se procedió a ajustar los datos experimentales a la suma de las contribuciones de los diferentes grupos oxigenados, si bien el ajuste debe tomarse con cierta cautela debido al escaso número de datos recopilados. Para ello se tuvieron en cuenta una serie de consideraciones de acuerdo con publicaciones previas [Figueiredo, 1999; Zhou, 2007].

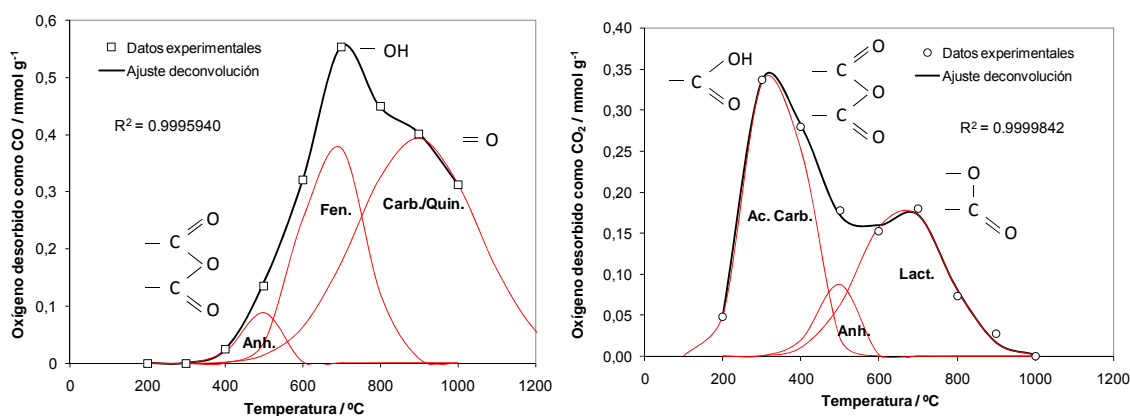


Figura IV.4. Ejemplo representativo de la deconvolución de las curvas de CO (izda.) en anhídridos (Anh.), fenoles (Fen.) y carbonilos/quinonas (Carb./Quin.), y CO₂ (dcha.) en ácidos carboxílicos (Ac.Carb.), anhídridos (Anh.) y lactonas (Lact.).

La aparición de CO₂ se puede dividir en tres contribuciones correspondientes a ácidos carboxílicos (~300°C), anhídridos (~500°C) y lactonas (~700°C), por orden

ascendente de temperatura. A su vez, 1 mol de un grupo anhídrido se desorbe dando lugar a 1 mol de CO y 1 mol de CO₂, con lo cual el pico correspondiente debe tener la misma forma y magnitud en la deconvolución de las curvas de CO y CO₂. Por último, además de los anhídridos, la curva de CO se divide en otras dos contribuciones correspondientes a fenoles (~700°C) y carbonilos/quinonas (~950°C), por orden ascendente de temperatura. Cada pico se ajustó mediante una función de Gauss y la suma de funciones se ajustó a los datos experimentales por minimización de suma de cuadrados de las desviaciones mediante un método numérico (método de gradiente conjugado). Un ejemplo representativo de la deconvolución de las curvas se puede ver en la [figura IV.4](#). En la [tabla IV.1](#) se recogen los resultados correspondientes al análisis y deconvolución de los picos registrados.

Las CNF sin tratar contienen una pequeña cantidad de oxígeno superficial de entre un 1,5% y un 2,6% en peso, que provienen de carbonilos y quinonas (45-60% molar), de fenoles (30-37% molar), además de una pequeña cantidad de anhídridos de (5-9% molar).

Los tratamientos NS-25 y N-110 conllevan la creación de cantidades similares de oxígeno, de alrededor de 2,8% para la CNF700, 4,9% para la CNF600 y 6,1-7,6% para la CNF550, mayores según aumenta el área superficial de las CNF. De hecho, si atendemos a la densidad superficial de átomos de oxígeno ([tabla IV.1](#)) considerando el área determinada mediante el método B.E.T., las cantidades generadas son muy parecidas e independientes de la CNF para las oxidaciones NS-25 y N-110, estando en torno a 10-14 átomos de oxígeno/nm². En cambio, el tratamiento NS-110 genera aproximadamente el doble de grupos oxigenados que los otros dos tratamientos, con densidades entre 20 y 35 átomos de oxígeno/nm², con lo que la cantidad total de oxígeno alcanza valores de entre 6,4% y 15,1% en peso.

Teniendo en cuenta que la densidad atómica superficial del carbono se encuentra entre 24 y 30 átomos/nm² para los planos terminales de las láminas grafénicas en una disposición turbostrática (como ocurre en las CNF), y considerando la aportación de átomos de oxígeno de cada uno de los grupos funcionales (1 at.O/at.C para los que desorben como CO y 2 at.O/at.C para los que desorben como CO₂), con los tratamientos NS-25 y N-110 se cubre de grupos oxigenados alrededor del 40% de la superficie, y con el tratamiento NS-110 alrededor de un 75%. Antes del tratamiento se encuentra cubierta un 18% de la misma, con lo que se puede decir que se ha incrementado la densidad superficial de oxígeno entre 2 y 3 veces con los tratamientos de oxidación llevados a cabo.

Tabla IV.1. Química superficial de las CNF antes y después de los tratamientos de funcionalización. Ác. Carb.: ácidos carboxílicos; Anh.: anhídridos; Lact.: lactonas; Fenol.: fenoles; Carbonil./Quin.: carbonilos y/o quinonas.

Muestra	Contenido total de O % peso	Densidad superficial de O ^a átomos/nm ²	Composición estimada de grupos oxigenados				
			Ác. Carb.	Anh.	Lact.	Fenol.	Carbonil./ Quin.
			% molar	% molar	% molar	% molar	% molar
CNF 700	1,5	6,4	2	8	0	31	59
+NS-25	2,8	10,2	7	0	17	2	74
+NS-110	6,4	22,8	23	3	17	19	38
+N-110	2,8	11,2	12	1	12	12	63
CNF 600	2,6	6,9	8	9	1	37	45
+NS-25	4,9	11,7	11	5	20	0	64
+NS-110	8,5	19,8	21	3	20	21	35
+N-110	4,9	10,8	15	1	16	18	50
CNF 550	2,6	5,3	9	5	5	30	51
+NS-25	6,1	12,4	11	7	28	4	50
+NS-110	15,1	34,8	25	5	21	22	27
+N-110	7,6	13,7	20	3	15	21	41

^a Considerando el área superficial B.E.T.

El grupo superficial más abundante en todas las muestras es con diferencia el formado por carbonilos y/o quinonas, que se desorbe como CO a temperaturas alrededor de 900°C y que representa entre un 35% y un 75% molar del total de grupos, según la muestra. La presencia mayoritaria de este grupo oxigenado parece estar favorecida en la oxidación a baja temperatura. Durante el proceso de oxidación primero se forman estos grupos carbonilo que posteriormente se convierten en ácidos y anhídridos carboxílicos [Chun, 1992]. La formación de fenoles tan sólo tiene lugar a alta temperatura de oxidación. La formación de ácidos carboxílicos y lactonas sigue una tendencia similar, siendo mayor su concentración al utilizar el tratamiento de mayor severidad. La formación de ácidos carboxílicos está ligeramente favorecida al llevar a cabo la oxidación N-110 en comparación con la NS-25. Por último es destacable que la concentración de anhídridos es mínima e inferior al 10% en todos los casos.

En definitiva, si perseguimos la formación de grupos oxigenados que se desprotonen en medio básico (i.e. ác. carboxílicos, lactonas y fenoles) las condiciones más favorables para su formación son las más agresivas (NS-110), mientras que si buscamos grupos superficiales básicos con una mayor estabilidad térmica, es preferible que la funcionalización sea a baja temperatura.

El proceso de funcionalización lleva asociado un aumento de la hidrofiliidad de las nanofibras de carbono. Antes de la funcionalización la dispersión de las nanofibras en agua es muy pobre, siendo mayor su afinidad en una fase apolar como puede ser el n-heptano (fase superior en la [figura IV.5](#)). En cambio, tras la funcionalización las nanofibras se dispersan mucho mejor en agua.

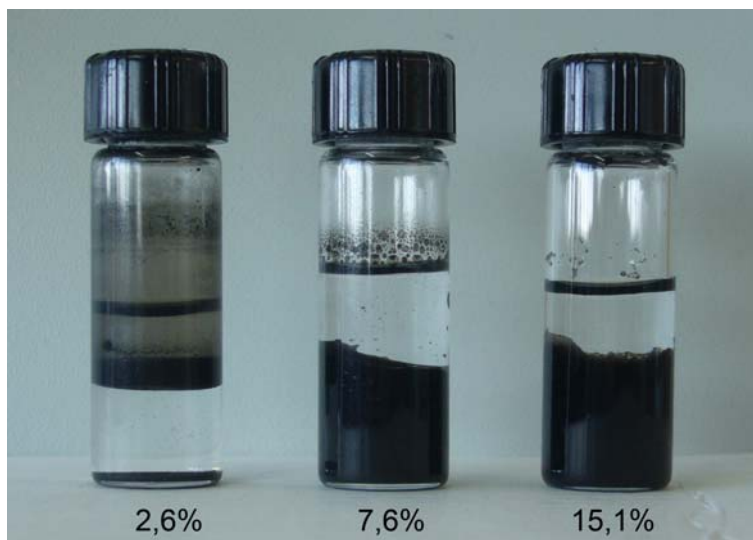


Figura IV.5. Efecto de la oxidación sobre el carácter más o menos hidrófobo de las CNF. La fase superior es n-heptano y la inferior agua. El porcentaje indica el contenido en oxígeno determinado mediante TPD.

IV.2.2. Efecto de la oxidación sobre la estructura y la porosidad

Las nanoestructuras carbonosas, y en particular los nanotubos y las nanofibras de carbono, son un tipo de material muy resistente a entornos químicos agresivos, lo cual supone una ventaja para un elevado número de aplicaciones, pero obliga a utilizar agentes oxidantes fuertes cuando se busca la funcionalización efectiva de su superficie. En consecuencia, este tipo de tratamientos, además de modificar la química superficial, pueden afectar a otras propiedades como la morfología, la estructura o la textura.

IV.2.2.1. Morfología de las nanofibras funcionalizadas

En la [figura IV.6](#) se muestran micrografías SEM de las nanofibras de carbono CNF700 antes y después de cada uno de los tratamientos de oxidación.

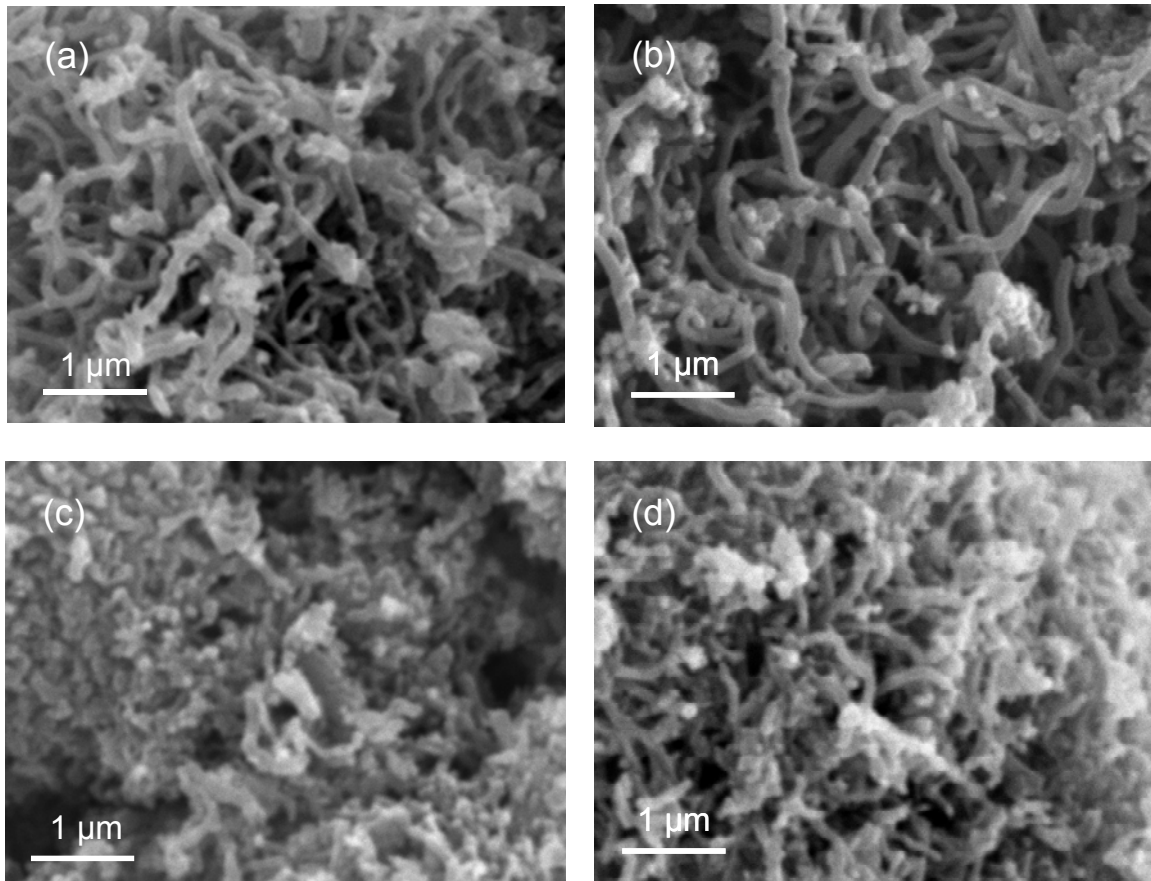


Figura IV.6. Efecto de los tratamientos de oxidación sobre la morfología de la CNF700. (a) sin tratar; (b) NS-25; (c) NS-110; (d) N-110.

Los tratamientos de funcionalización NS-25 y N-110, esto es, los dos menos agresivos, no afectan sensiblemente a la estructura original de las nanofibras de carbono, mientras que el NS-110 conlleva una drástica modificación de la estructura filamentosa, resultando en la fragmentación de las nanofibras como se puede apreciar en la imagen (c) de la [figura IV.6](#). De modo similar sucede con las otras nanofibras, si bien su menor grado de ordenamiento estructural las hace más débiles frente a la oxidación. A modo de ejemplo se muestran las micrografías SEM de la CNF550, pudiendo observarse la fragmentación parcial de la estructura filamentosa en el caso del tratamiento NS-25 (imagen (b) de la [figura IV.7](#).) y de nuevo la destrucción total de dicha morfología con el tratamiento NS-110 (imagen (c) de la [figura IV.7](#)).

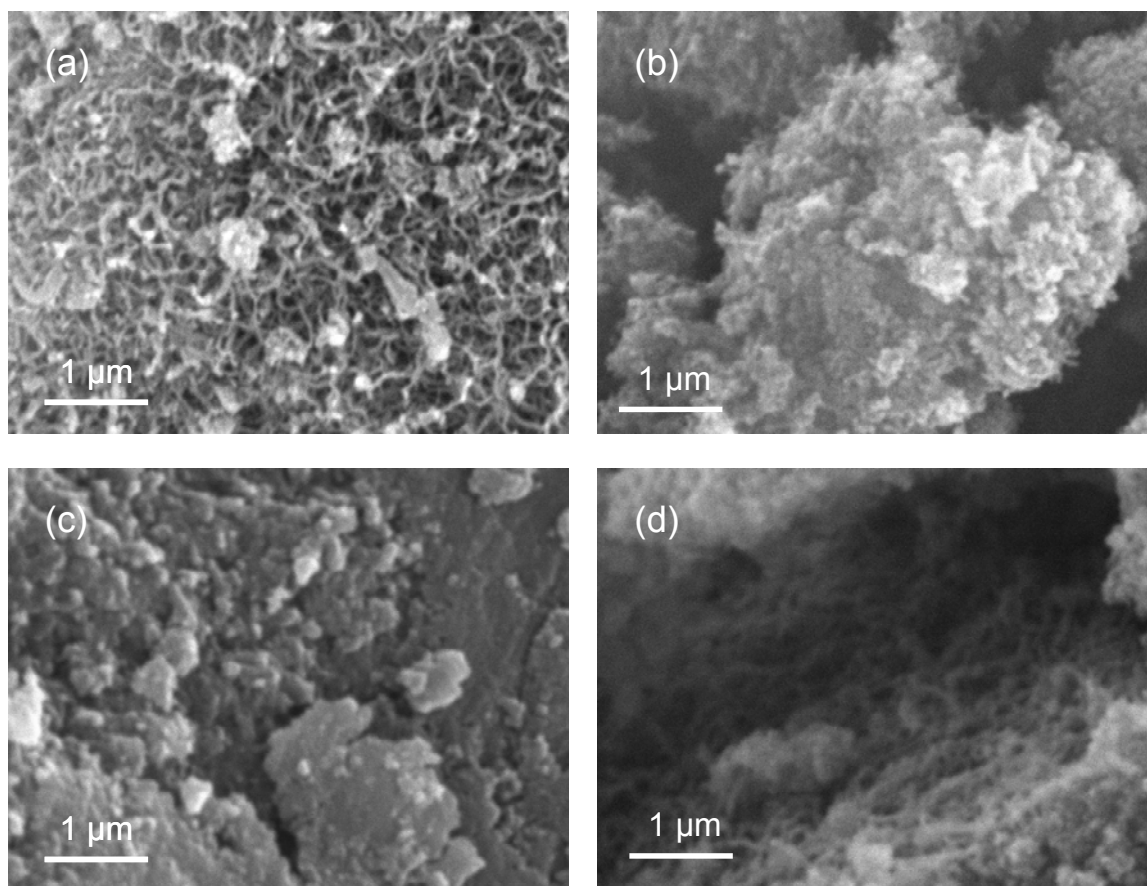


Figura IV.7. Efecto de los tratamientos de oxidación sobre la morfología de la CNF550. (a) sin tratar; (b) NS-25; (c) NS-110; (d) N-110.

IV.2.2.2. Estructura cristalina de las nanofibras funcionalizadas

Como se ha mencionado en la parte introductoria, los tratamientos de oxidación muy severos podrían incluso afectar a la estructura cristalina de las nanofibras, si bien este efecto no ha sido observado en trabajos anteriores [Ros 2002^b; Toebe 2004]. Para estudiar este fenómeno se analizaron las CNF mediante difracción de rayos X y los difractogramas obtenidos se muestran en la [figura IV.8](#).

Las muestras sin funcionalizar muestran los picos característicos del carbono y del níquel procedente del catalizador utilizado para el crecimiento de las nanofibras. Después de los tratamientos es destacable que, en general, la posición y la anchura de los picos del carbono se ven muy poco modificadas, lo cual indica que se conserva la integridad de la estructura cristalina, salvo para la CNF550+NS-110, caso que se comentará más adelante.

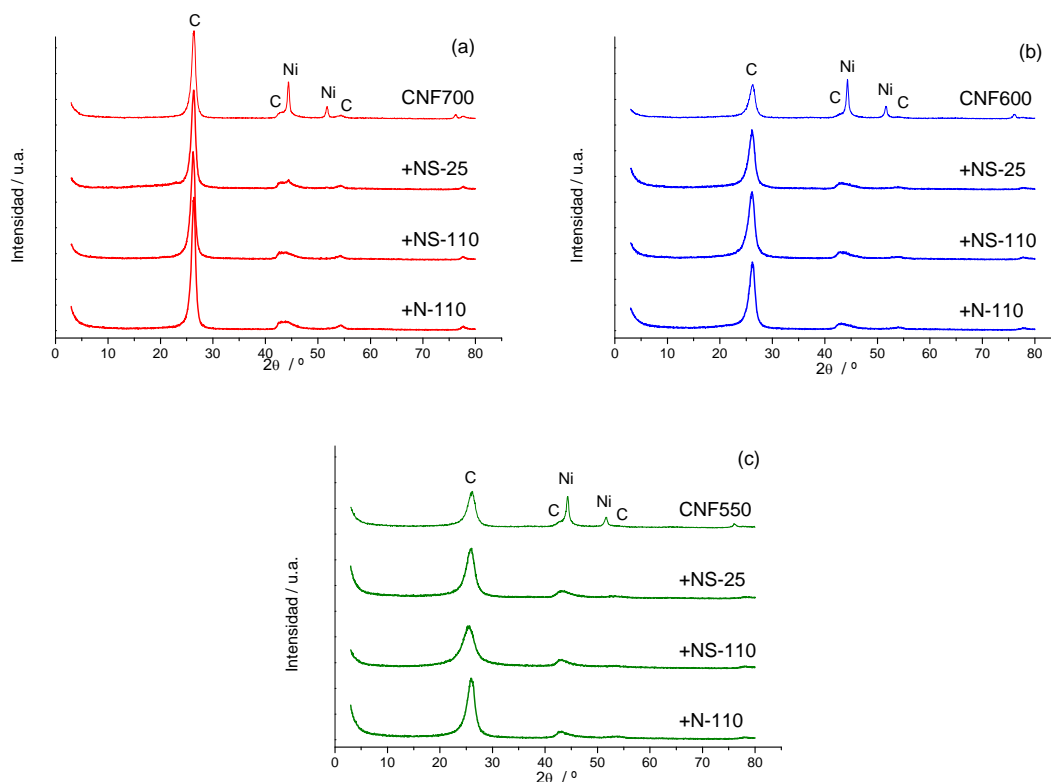


Figura IV.8. Patrones de difracción de rayos X de las CNF antes y después de los diversos tratamientos de oxidación. (a) CNF700 y relacionadas; (b) CNF600 y relacionadas; (c) CNF550 y relacionadas.

Adicionalmente se puede ver cómo tras los tratamientos de oxidación se elimina al menos parte del níquel, ya que desaparecen los picos asociados a dicho metal en los difractogramas. La eliminación de parte del níquel se corroboró mediante TGA-aire (figura IV.9). La caída brusca de masa a temperaturas de entre 500°C y 700°C se debe a la combustión del carbono presente en la muestra. La figura IV.9.(a2) muestra para mayor claridad los picos resultantes de la diferenciación respecto al tiempo de las curvas de la figura IV.9.(a1).

Tras los tratamientos de funcionalización la temperatura a la que ocurre la oxidación del carbono aumenta generalmente entre 30°C y 60°C, fenómeno ya observado en otros trabajos anteriores [Calvillo, 2009^b]. En este caso no podemos rechazar una cierta influencia de la presencia de níquel en la temperatura de oxidación, dado que podría actuar como catalizador disminuyendo la temperatura de oxidación. En general el tratamiento NS-25 conlleva el mayor incremento de la temperatura de oxidación. Teniendo en cuenta que los tratamientos NS-25 y N-110 dan lugar a contenidos en oxígeno similares y considerando que la estructura cristalina original se conserva, la diferencia de 15-30°C entre estos dos tratamientos debe atribuirse a una diferencia en la naturaleza de los grupos

funcionales, y más concretamente aquellos que se desorben como CO a alta temperatura. Presumiblemente la presencia de grupos carbonilo o quinona favorecen temperaturas de oxidación en aire más elevadas.

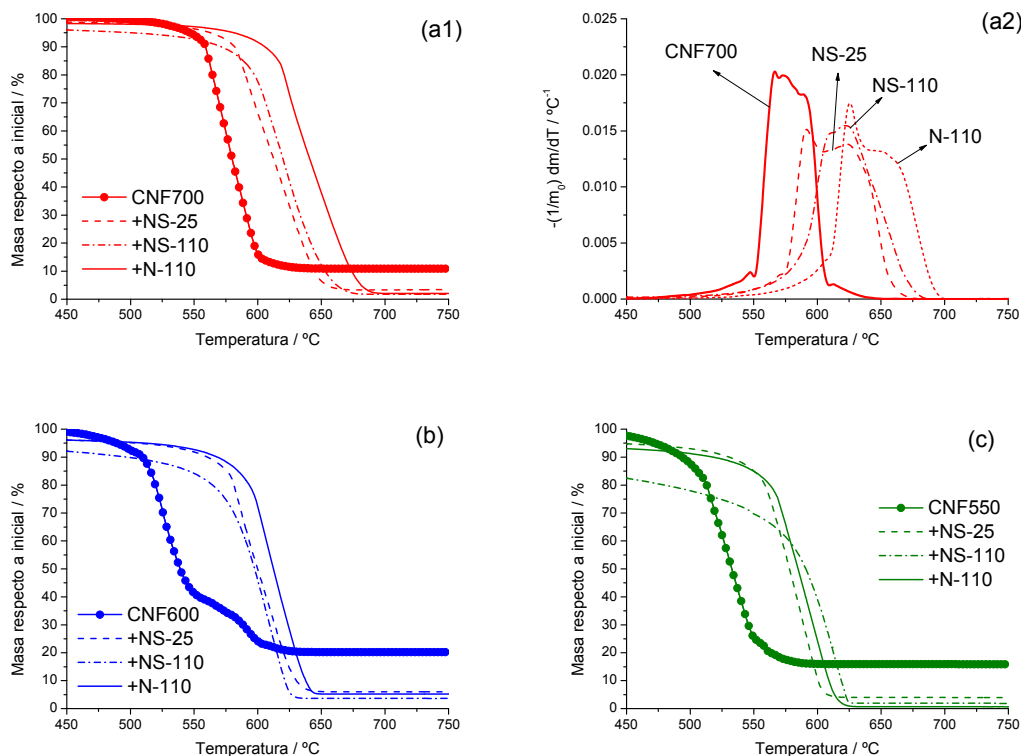


Figura IV.9. Perfiles TGA-aire de las CNF antes y después de los diversos tratamientos de oxidación. (a) CNF700 y relacionadas; (b) CNF600 y relacionadas; (c) CNF550 y relacionadas. (a2) Curvas de velocidad de oxidación, derivadas de las representadas en (a1).

La parte horizontal de la curva en la zona de altas temperaturas se corresponde con las cenizas o inquemados provenientes del catalizador de crecimiento de las CNF. Como se puede ver las nanofibras funcionalizadas presentan una cantidad de cenizas considerablemente inferior a la de las nanofibras antes de la funcionalización, si bien no es igual a cero sino que toma valores de entre un 1% y un 4% en peso.

La caracterización estructural se complementó mediante análisis por espectroscopía Raman. Los espectros se representan en la [figura IV.10](#).

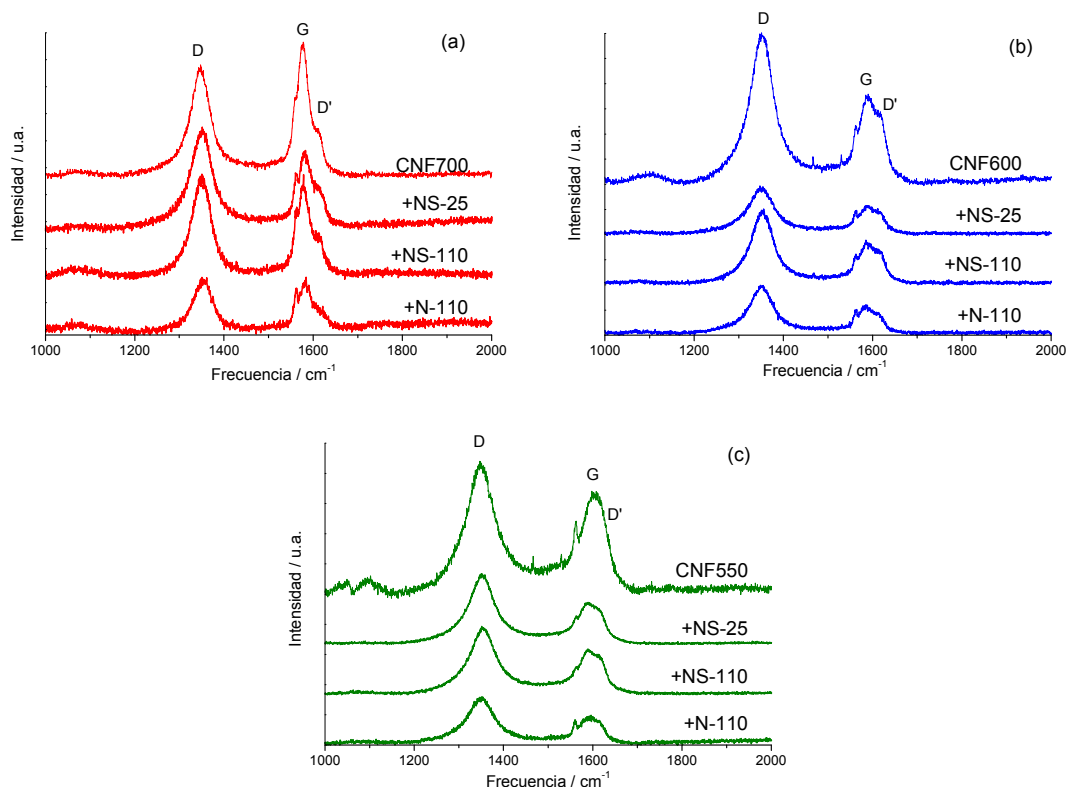


Figura IV.10. Espectros Raman de las CNF antes y después de los diversos tratamientos de oxidación. (a) CNF700 y relacionadas; (b) CNF600 y relacionadas; (c) CNF550 y relacionadas.

Los espectros Raman muestran tanto para las muestras sin funcionalizar como para las funcionalizadas los picos correspondientes a las bandas D ($\sim 1350\text{ cm}^{-1}$), G ($\sim 1580\text{ cm}^{-1}$) y D' ($\sim 1615\text{ cm}^{-1}$).

Los resultados del ajuste de los difractogramas y los espectros Raman se resumen en la [tabla IV.2](#).

Tabla IV.2. Características estructurales extraídas de los análisis de difracción de rayos X (*) y Raman (#).

Muestra	Posición pico C(002) * 2 θ °	FWHM pico C(002) * °	c/2 * nm	L _c * nm	I _D /I _G #	L _a # nm
CNF 700	26,3	0,90	0,338	10,7	0,87	5,0
+NS-25	26,3	0,96	0,339	9,9	1,42	3,1
+NS-110	26,2	0,94	0,340	9,8	1,14	3,8
+N-110	26,3	0,90	0,338	8,7	1,18	3,7
CNF 600	26,2	1,33	0,340	7,0	1,79	2,5
+NS-25	26,1	1,35	0,341	6,7	1,82	2,4
+NS-110	26,1	1,51	0,342	5,9	1,87	2,3
+N-110	26,2	1,35	0,340	6,8	1,84	2,4

Tabla IV.2. continuación

Muestra	Posición pico C(002) * 2 θ °	FWHM pico C(002) * °	c/2 * nm	L _c * nm	I _D /I _G #	L _a # nm
CNF 550	26,2	1,71	0,340	5,4	1,73	2,5
+NS-25	26,0	1,93	0,342	4,5	1,98	2,2
+NS-110	25,6	2,71	0,348	3,0	1,75	2,5
+N-110	26,0	1,74	0,343	5,0	2,05	2,1

En líneas generales el carbono mantiene su distancia entre grafenos ($c/2$) tras los tratamientos oxidativos en torno a 0,34 nm. Se observan ligeros cambios en las dimensiones promedio de los cristales, pudiendo disminuir L_c hasta 2,4 nm según qué CNF y qué tratamiento consideremos. En cuanto a los resultados derivados de la espectroscopía Raman, la relación I_D/I_G aumentó ligeramente en líneas generales, lo cual indica que con la oxidación obtenemos un carbono con una mayor densidad de defectos que el carbono original.

La muestra CNF550-NS-110 es la más afectada estructuralmente por la oxidación: la anchura a media altura (FWHM) del pico C(002) en XRD aumenta de 1,71° a 2,71°, indicando un menor tamaño de cristal en la dirección c (de 5,4 nm a 3,0 nm), y el pico se desplaza hacia un ángulo de difracción menor, de 26,2° a 25,6°, indicando en este caso un mayor espaciamiento entre grafenos (de 0,340 nm a 0,348 nm). Es decir, el tratamiento de mayor severidad (NS-110) aplicado a la CNF de menor orden estructural no sólo conlleva la fragmentación de las nanofibras, sino también una modificación en el ordenamiento de sus grafenos.

IV.2.2.3. Propiedades texturales de las nanofibras funcionalizadas

Algunas propiedades texturales como el área superficial específica o el volumen y distribución de tamaños de poro pueden verse también afectadas por los tratamientos de oxidación. Toebe y cols. observaron un aumento notable del área superficial y del volumen de poro conforme aumenta el grado de severidad del tratamiento de oxidación [Toebe, 2004]. Concluyeron que el aumento en área tiene su origen en la apertura de las cavidades interiores de las nanofibras, bien por eliminación del metal presente en los extremos de las fibras o bien por la fragmentación de las mismas. En la explicación de este

aumento de área superficial descartan la contribución de otros fenómenos como el aumento de la rugosidad o el área nueva expuesta con la fragmentación, que como máximo pueden contribuir en un 10% en el incremento del área. En cambio Ros y cols. justifican el aumento de área observado como consecuencia de un aumento de la rugosidad superficial [Ros, 2002^b]. En la [tabla IV.3](#) se muestran los resultados obtenidos en esta tesis.

Tabla IV.3. Propiedades texturales de las CNF oxidadas, obtenidas a partir de las isothermas de fisisorción de nitrógeno.

Muestra	S _{B.E.T.} (m ² /g)	S _{micro(<i>t</i>-plot)} (m ² /g)	Volumen poros (<i>s-point</i>) (cm ³ /g)	Volumen micro (<i>t</i> -plot) (cm ³ /g)	Tamaño medio de poro (nm)
CNF 700	85,8	7,1	0,30	0	5,1
+NS-25	101,0	10,0	0,38	0	5,1
+NS-110	105,1	8,7	0,40	0	5,6
+N-110	92,6	12,4	0,29	0,01	4,7
CNF 600	142,8	12,6	0,57	0,01	5,4
+NS-25	158,2	17,7	0,70	0,01	6,0
+NS-110	162,1	14,3	0,46	0,01	7,4
+N-110	172,3	23,5	0,76	0,01	6,2
CNF 550	184,9	18,5	0,72	0,01	7,3
+NS-25	185,0	23,9	0,69	0,01	6,9
+NS-110	163,0	14,2	0,21	0,01	4,2
+N-110	208,6	31,3	0,71	0,02	7,5

El área superficial total (B.E.T.) aumenta ligeramente en la CNF700 y en la CNF600 tras los tratamientos de funcionalización, siendo entre un 7% y un 20% mayor que la original. En el caso del tratamiento N-110, este aumento se debe principalmente a la creación de una mayor microporosidad, probablemente generada como defectos superficiales [Ros, 2002^a]. Por otro lado, en la CNF550, de menor ordenamiento cristalino, la variación en área es función del tratamiento utilizado, aumentando ligeramente (+13%) tras funcionalizar con N-110, manteniéndose con el tratamiento NS-25 e incluso disminuyendo (-12%) con el tratamiento NS-110.

Este último tratamiento conlleva asimismo la disminución del volumen total de poro en las CNF600 y CNF550, mientras que en el resto, en líneas generales, aumenta ligeramente o se mantiene tras la funcionalización. El volumen correspondiente a microporo se mantiene prácticamente nulo tras la oxidación.

IV.2.3. Efecto de la funcionalización sobre la conductividad eléctrica

El efecto de la funcionalización sobre la conductividad eléctrica de materiales carbonosos en general, y de nanofibras de carbono en particular, ha sido poco estudiado en literatura. Algunos trabajos han puesto de manifiesto la influencia que tiene el tipo de funcionalidad sobre la conductividad, como por ejemplo la presencia de oxígeno o azufre en negros de carbono [Pantea, 2001] o la presencia de nitrógeno como dopante en las CNF [Ismagilov, 2009]. Si bien es cierto que el dopado, esto es, la sustitución de átomos de carbono por otros átomos como el nitrógeno en una adecuada proporción, puede contribuir a la mejora del paso de la corriente eléctrica, debido a la generación de un exceso de densidad electrónica, en general la presencia de átomos distintos al carbono hace disminuir la conductividad eléctrica del material en mayor grado cuanto mayor es su contenido.

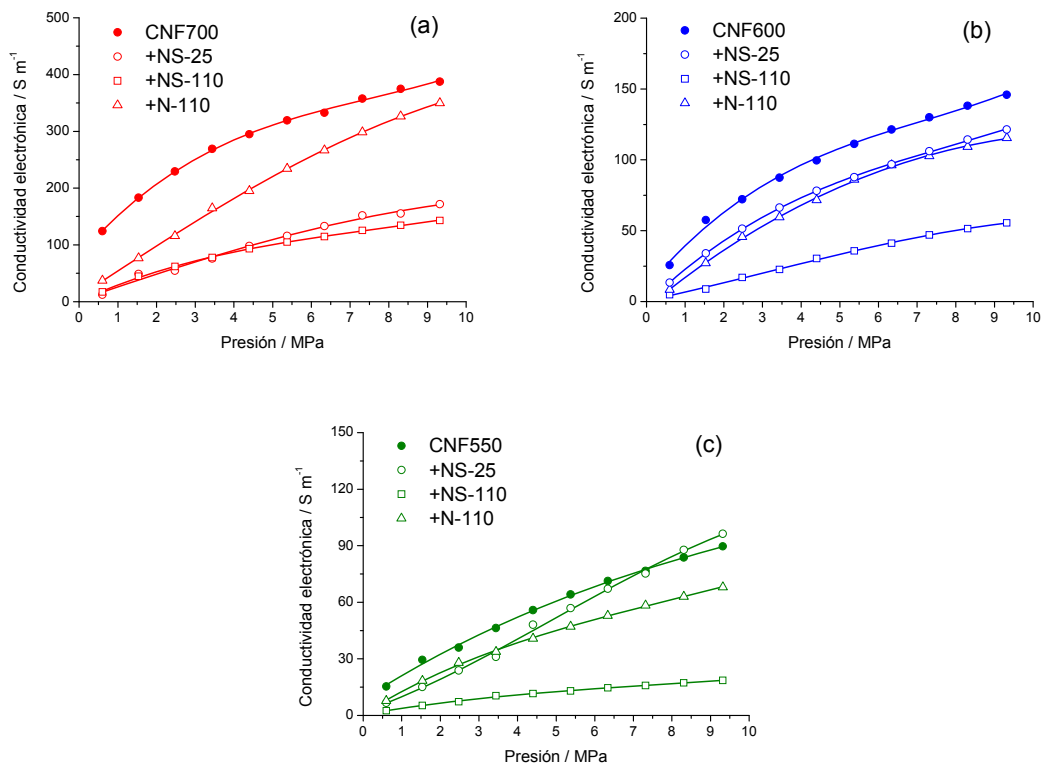


Figura IV.11. Variación de la conductividad electrónica con la presión aplicada. (a) CNF700 y relacionadas; (b) CNF600 y relacionadas; (c) CNF550 y relacionadas.

En la [figura IV.11](#) se muestra la variación de la conductividad de las CNF funcionalizadas en función de la presión aplicada. Como ya se ha visto en el *Capítulo III*,

la conductividad eléctrica de materiales en polvo, además de depender de la conductividad intrínseca del material, depende del grado de compactación de los agregados. Bajo presión, el número promedio de contactos eléctricos aumenta debido al acercamiento forzado de las partículas. La resistencia eléctrica en dichos contactos intergranulares es sensible a la química superficial del material, por lo que es de esperar que los tratamientos de funcionalización puedan afectar en mayor o menor medida la conductividad eléctrica del mismo.

En primer lugar se debe tener en cuenta que, dadas sus distintas propiedades estructurales, las CNF sin funcionalizar presentan conductividades electrónicas crecientes en el orden $CNF550 < CNF600 < CNF700$, lo cual se ha puesto de manifiesto y estudiado con mayor profundidad en el **Capítulo III** de esta tesis.

Con la funcionalización, la conductividad eléctrica aparente disminuye para las tres CNF, especialmente en la CNF700. En cambio, se obtienen resultados distintos en función del proceso de oxidación. Con el propósito de analizar dichos resultados, la conductividad electrónica debe ser comparada entre muestras con fracciones de empaquetamiento similares, esto es, en las cuales el número promedio de contactos entre partículas del mismo tamaño sea comparable. Dado que la densidad aparente cambia tras la oxidación, las correspondientes fracciones volumétricas bajo la misma presión aplicada son consecuentemente distintas. Para ilustrar dicho efecto, la [figura IV.12](#) muestra la variación de la densidad aparente de cada material frente a la presión aplicada.

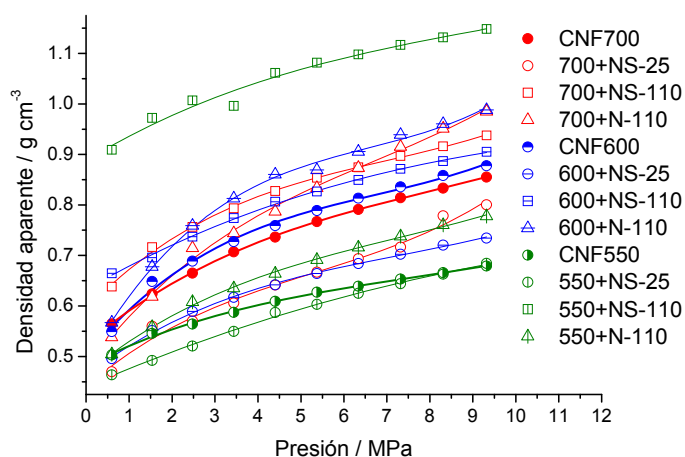


Figura IV.12. Variación de la densidad aparente con la presión aplicada.

Debe tenerse en cuenta que, como consecuencia de su estructura porosa, la densidad medida o aparente de las CNF es siempre inferior a su densidad real, y que la primera sería parecida a la segunda a valores de presión mucho más elevados, cuando por efecto de la presión, la porosidad del conjunto compactado fuese prácticamente nula. En las condiciones estudiadas la fracción volumétrica de la fase conductora se encuentra entre aprox. 0,20 y 0,55.

La variación de la densidad con la oxidación puede atribuirse principalmente: a cambios morfológicos, dado que la forma macroscópica de los agregados influye en su distribución espacial; a cambios en la composición, debida a la eliminación del níquel, que es unas cuatro veces más denso que el carbono; e incluso a las posibles variaciones en la porosidad.

Asumiendo que a valores de densidad similares el grado de compactación será comparable, dado que la estructura interna del material no cambia considerablemente (salvo para CNF550-NS-110), la [figura IV.13](#) muestra la conductividad eléctrica de las CNF en función de la densidad aparente.

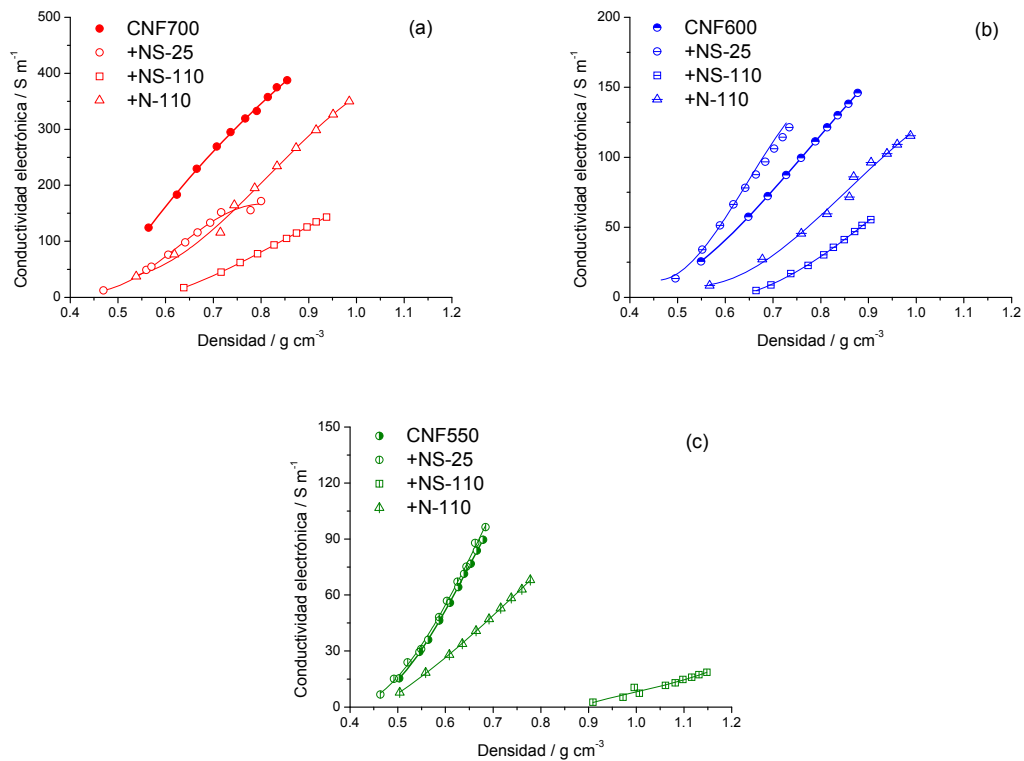


Figura IV.13. Variación de la conductividad electrónica con la densidad aparente. (a) CNF700 y relacionadas; (b) CNF600 y relacionadas; (c) CNF550 y relacionadas.

Podemos estimar las conductividades eléctricas a diferentes densidades aparentes ajustando los valores a un polinomio de grado tres, resultados que se recogen en la [tabla IV.4](#). El tratamiento NS-110 conlleva, independientemente de la CNF, la mayor disminución de la conductividad eléctrica así como un notable aumento de la densidad aparente. A modo de ejemplo, a una densidad aparente de 0,70 g/cm³, la conductividad eléctrica de CNF700 disminuye de 260 S/m a 39 S/m (-85%) y la de CNF600 de 76 S/m a 9 S/m (-88%). Este tratamiento es el responsable de la mayor creación de grupos oxigenados superficiales, lo cual explica el peor contacto eléctrico entre partículas y es responsable de una destrucción parcial o total de los agregados de nanofibras. Para la CNF550-NS-110 la densidad aparente se encuentra entre 0,90 g/cm³ y 1,15 g/cm³, asociado a la destrucción de la estructura filamentosa original que ya se ha discutido con anterioridad, con valores de conductividad entre 2 S/m y 18 S/m.

Tabla IV.4. Conductividad electrónica estimada y porcentaje de variación respecto a su correspondiente CNF sin tratar para distintas densidades aparentes.

Muestra	Conductividad electrónica (S/m)		
	0,65 g/cm ³	0,70 g/cm ³	0,80 g/cm ³
CNF 700	213	260	345
+NS-25	106 (-50%)	136 (-48%)	167 (-52%)
+NS-110	20 (-91%)	39 (-85%)	80 (-77%)
+N-110	88 (-59%)	122 (-53%)	203 (-41%)
CNF 600	59	76	116
+NS-25	83 (+41%)	111 (+46%)	*
+NS-110	*	9 (-88%)	29 (-75%)
+N-110	19 (-68%)	30 (-61%)	59 (-49%)
CNF 550	75	*	*
+NS-25	78 (+4%)	*	*
+NS-110	*	*	*
+N-110	38 (-49%)	49	*

* Densidad aparente fuera del intervalo de presiones aplicadas.

Los otros dos tratamientos, llamados NS-25 y N-110, presentan un comportamiento distinto en cuanto a densidad aparente y conductividad eléctrica. Ya se ha comentado con anterioridad que ambos generan un contenido total en oxígeno muy similar, siendo en cambio diferente la naturaleza de los grupos oxigenados, y mantienen la estructura original de las CNF con pequeñas variaciones en sus propiedades texturales. Sin

embargo, el tratamiento a temperatura ambiente (NS-25) conlleva una disminución de la densidad aparente y el tratamiento a mayor temperatura (N-110) conlleva un aumento de la misma, como ocurre con NS-110, para una misma presión aplicada. La eliminación del catalizador de níquel con la oxidación, mucho más pesado que el carbono, puede explicar la disminución de la densidad aparente. En cambio, la fragmentación parcial o total de los filamentos puede resultar en una mayor capacidad para ser compactados y ocupar un menor volumen, aumentando consecuentemente la densidad aparente.

En cuanto a la variación de conductividad eléctrica, si atendemos a la variación de la misma con la presión aplicada podríamos decir que el tratamiento N-110 es el más conservador sobre la CNF700 y que no hay diferencias significativas entre NS-25 y N-110 para las nanofibras CNF600 y CNF550. En cambio, si tenemos en cuenta de nuevo el efecto de las variaciones de densidad, después de la oxidación con ácido nítrico a temperatura de ebullición (N-110) la conductividad disminuye un 59% para CNF700, un 68% para CNF600 y un 49% para CNF550 a una densidad aparente de $0,65 \text{ g/cm}^3$. La variación con el tratamiento de ácidos nítrico y sulfúrico a temperatura ambiente (NS-25) en cambio sigue un comportamiento distinto. Mientras que para la CNF700 la disminución en conductividad es muy similar a la obtenida con el tratamiento N-110, para las otras dos CNFs la conductividad se mantiene o incluso llega a aumentar hasta un 40% para CNF600. Una posible explicación para este último fenómeno podría ser un cambio en la morfología de los agregados, puesto que tanto la cristalinidad como el contenido en oxígeno son muy similares a los de la CNF600-NS-25, que podría compensar el peor contacto eléctrico derivado de la presencia de grupos funcionales.

En resumen, los tratamientos de oxidación a alta temperatura (110°C) afectan a la conductividad electrónica en un mayor grado que el tratamiento a baja temperatura (25°C). En este sentido, desde el punto de vista de la conservación de dicha propiedad, para conseguir un grado de oxidación determinado resulta más interesante utilizar agentes oxidantes más fuertes que aumentar la temperatura de oxidación, lo cual favorece la creación de grupos oxigenados básicos como carbonilos y quinonas.

La tendencia general observada en la conductividad electrónica de las distintas CNFs en función de la cantidad de oxígeno superficial se representa en la [figura IV.14](#).

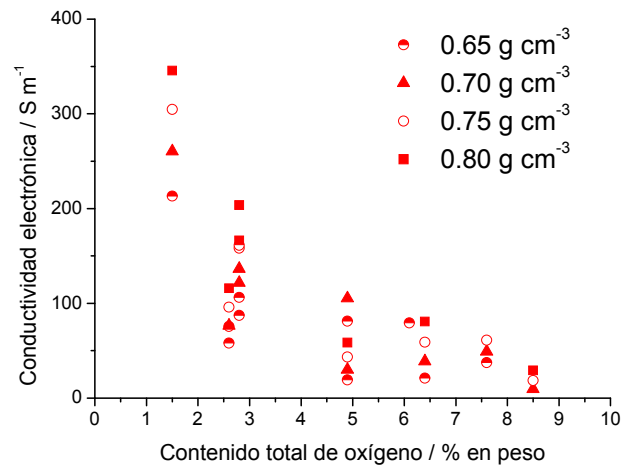


Figura IV.14. Efecto del contenido en oxígeno superficial sobre la conductividad electrónica de las CNF a distintos valores de densidad aparente.

Para una cantidad de oxígeno determinada, la dispersión de datos de conductividad eléctrica se debe tanto a los distintos valores de densidad aparente representados (0,65-0,80 g/cm³), como a las diferencias estructurales entre las tres CNF estudiadas. No obstante, a pesar de dichas diferencias, un aumento del contenido de oxígeno de hasta un 5% en peso conlleva una importante reducción en la conductividad eléctrica que se suaviza para grados de oxidación mayores, aunque es importante tener en cuenta que para lograr un mayor contenido en grupos oxigenados es necesario aumentar la agresividad del tratamiento, pudiendo llegar a destruir parcial o totalmente la estructura original, como hemos visto.

IV.3. ACTIVACIÓN DE NANOFIBRAS DE CARBONO

IV.3.1. Porosidad de las nanofibras de carbono activadas

El objetivo principal de la activación es el incremento del área superficial de las nanofibras de carbono mediante reacción química, en nuestro caso, con hidróxido de potasio. Las dos variables que más afectan a este proceso de activación son la relación agente activante/carbono y la temperatura de activación. Las activaciones se llevaron a cabo con tres relaciones de KOH/C: 1 g/g (que llamaremos **K1**), 3 g/g (**K3**) y 5 g/g (**K5**); y a tres temperaturas distintas: 600°C, 700°C y 800°C. Como primera aproximación se estudió una CNF con alto grado de grafitización, CNF700. Las isothermas de adsorción de nitrógeno de algunas de las nanofibras antes y después de la activación se recogen en la figura IV.15.

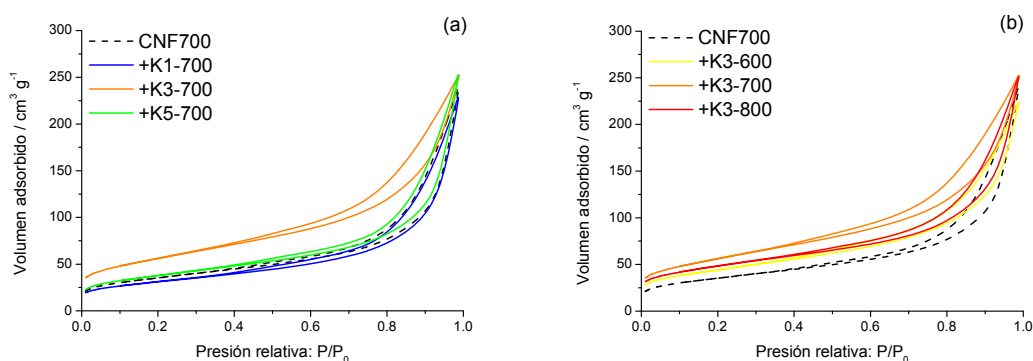


Figura IV.15. Isothermas obtenidas en la adsorción de nitrógeno a -196°C . (a) Efecto de la cantidad de agente activante; (b) efecto de la temperatura de activación.

Entre las condiciones ensayadas, el efecto de la cantidad relativa de agente activante sobre la capacidad de adsorción de N_2 resulta de mayor importancia que el efecto que tiene la temperatura de activación. En todos los casos se trata de isothermas que podríamos clasificar entre tipo II (por la pequeña cantidad adsorbida a baja presión relativa y la aproximación asintótica a la presión relativa unidad) y tipo IV (por la existencia de histéresis a presiones relativas de entre 0,4 y 1), esto es, con una forma semejante a la obtenida en el material original sin activar.

El mayor incremento de la capacidad de adsorción se produce con la relación de agente activante 3 g/g. Las otras dos relaciones de KOH/CNF (1 g/g y 5 g/g) ofrecen, independientemente de la temperatura, resultados similares, no observándose un aumento significativo del área superficial y hasta incluso una ligera disminución para la relación de

agente activante más baja. Los resultados derivados de dichas isothermas de adsorción de N₂ se recogen en la [tabla IV.5](#). En el mejor de los casos se obtiene un aumento del 60% del área superficial específica, un aumento mucho menor que los reportados en bibliografía que pueden alcanzar hasta 350%, llegando a valores de área superficial de 570 m²/g [Jiménez, 2009]. En cambio, las nanofibras estudiadas en este trabajo apenas sufren cambios en la contribución neta de los microporos de su estructura, al contrario de lo que ocurre con los mencionados anteriormente, donde aumenta enormemente tanto la ultramicroporosidad (<0,7nm) como la supermicroporosidad (0,7-2,0 nm). Presumiblemente esto es debido a su mayor orden estructural, como veremos en la siguiente sub-sección, lo cual explicaría el relativamente bajo aumento del área superficial experimentado, cuya causa la podríamos atribuir principalmente a la fragmentación de las nanofibras en fracciones más cortas.

Tabla IV.5. Propiedades texturales de las CNF activadas, obtenidas a partir de las isothermas de fisisorción de nitrógeno.

Muestra	S _{B.E.T.} (m ² /g)	S _{micro(t-plot)} (m ² /g)	Volumen poro (s-point) (cm ³ /g)	Volumen micro (t-plot) (cm ³ /g)	Tamaño de poro (BJH) (nm)
CNF 700	123,4	9,1	0,38	0	5,9
+K1-600	81,3	0	0,34	0	7,2
+K1-700	108,9	8,5	0,36	0	6,3
+K1-800	118,6	13,6	0,38	0,01	6,5
+K3-600	153,6	16,0	0,35	0,01	5,4
+K3-700	197,9	13,8	0,39	0,01	5,4
+K3-800	164,4	19,7	0,39	0,01	5,5
+K5-600	131,1	8,1	0,40	0	5,7
+K5-700	132,3	9,2	0,40	0,01	5,9
+K5-800	116,0	9,1	0,38	0	6,0

En cuanto al volumen de poro, la activación no modifica sustancialmente los volúmenes de poro de las nanofibras. Esto indica que a pesar de la fragmentación de los filamentos, el espacio entre ellos, del que resulta el volumen de poro, se mantiene aproximadamente igual.

IV.3.2. Efecto de la activación sobre la estructura cristalina y morfología

La activación química con KOH de materiales carbonosos conlleva generalmente la gasificación parcial y/o expansión del espacio interplanar entre grafenos [Yoon, 2004], por lo que resulta difícil activar carbones con un alto grado de grafitización. En el caso de las nanofibras CNF700 se presenta esta casuística. En la figura IV.16 se recogen los difractogramas obtenidos de las muestras antes y después de la activación con KOH.

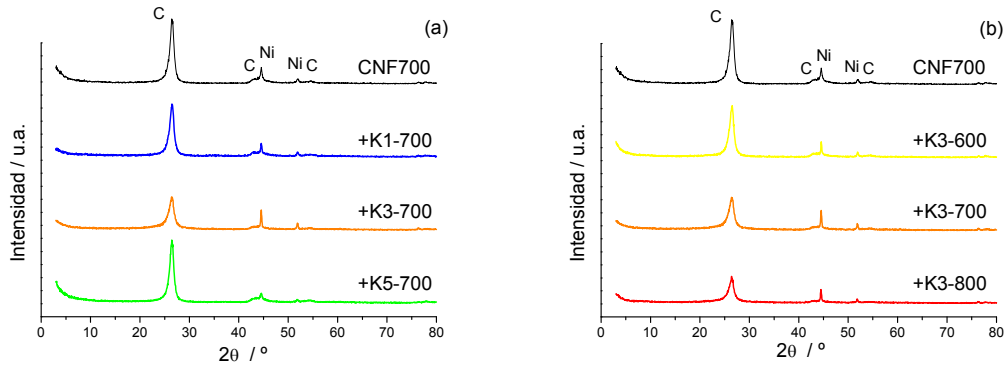


Figura IV.16. Difractogramas (XRD) de las CNF antes y después de la activación con KOH, (a) efecto de la cantidad de KOH; (b) efecto de la temperatura de activación.

Aparecen en todos ellos los picos derivados de la presencia de carbono y de níquel procedente del catalizador de crecimiento. Centrando la atención en el pico del C (002), tan sólo se ve alterada la anchura del mismo para algunas de las muestras, aumentando dicho valor, lo que quiere decir que el tamaño medio de cristal es ligeramente menor para las activaciones que tuvieron mayor efecto sobre la estructura porosa, esto es, en las que la cantidad de agente activante es de 3 g/g, llegando a disminuir L_c de 9,4 nm a 7,4 nm.

Se aprecia en los difractogramas una menor intensidad relativa de los picos asociados al carbono respecto a los asociados con el níquel, lo cual tiene que ver con la gasificación parcial del carbono en la activación. A modo de ejemplo, el cociente de intensidades de los picos C(002) y Ni(111) (I_C/I_{Ni}) pasa de 3,8 en la CNF sin activar a 1,9 para la K3-800.

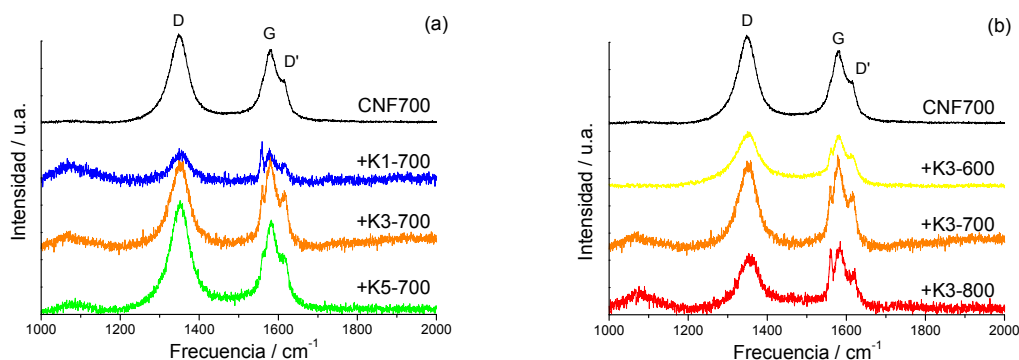


Figura IV.17. Espectros Raman de las CNF antes y después de la activación con KOH, (a) efecto de la cantidad de KOH; (b) efecto de la temperatura de activación.

De forma análoga la [figura IV.17](#) muestra los espectros Raman de las CNF antes y después del proceso de activación. Se presentan en todos ellos los picos asociados a las bandas D ($\sim 1350\text{ cm}^{-1}$), G ($\sim 1580\text{ cm}^{-1}$) y D' ($\sim 1615\text{ cm}^{-1}$).

La [tabla IV.6](#) sintetiza los resultados obtenidos por XRD y espectroscopía Raman. La distancia entre grafenos se mantiene prácticamente invariable con la activación, siendo mayor la variación de los tamaños de cristal. Los parámetros L_c y L_a tienen comportamientos distintos: mientras que L_c puede disminuir con la activación hasta 2nm (de 9,4 nm a 7,4 nm), L_a puede llegar a aumentar hasta 1,6 nm.

Tabla IV.6. Características estructurales extraídas de los análisis de difracción de rayos X (*) y Raman (#).

Muestra	Posición pico C(002) * $2\theta^\circ$	FWHM pico C(002) * $^\circ$	$c/2$ * nm	L_c * nm	I_D/I_G #	L_a # nm
CNF 700	26,4	1,04	0,338	9,4	1,38	3,2
+K1-600	26,4	0,98	0,338	9,9	1,01	4,4
+K1-700	26,3	1,09	0,339	8,8	1,03	4,3
+K1-800	26,3	1,21	0,338	8,0	0,97	4,6
+K3-600	26,3	1,10	0,339	8,5	1,35	3,2
+K3-700	26,4	1,32	0,337	7,5	1,04	4,2
+K3-800	26,3	1,28	0,339	7,4	0,92	4,8
+K5-600	26,3	1,02	0,339	9,3	1,68	2,6
+K5-700	26,3	1,06	0,339	9,0	1,29	3,4
+K5-800	26,3	1,05	0,339	9,1	1,69	2,6

En la [figura IV.18](#) se recogen las micrografías SEM obtenidas antes y después de los tres tratamientos de activación con relación KOH/C de 3 g/g.

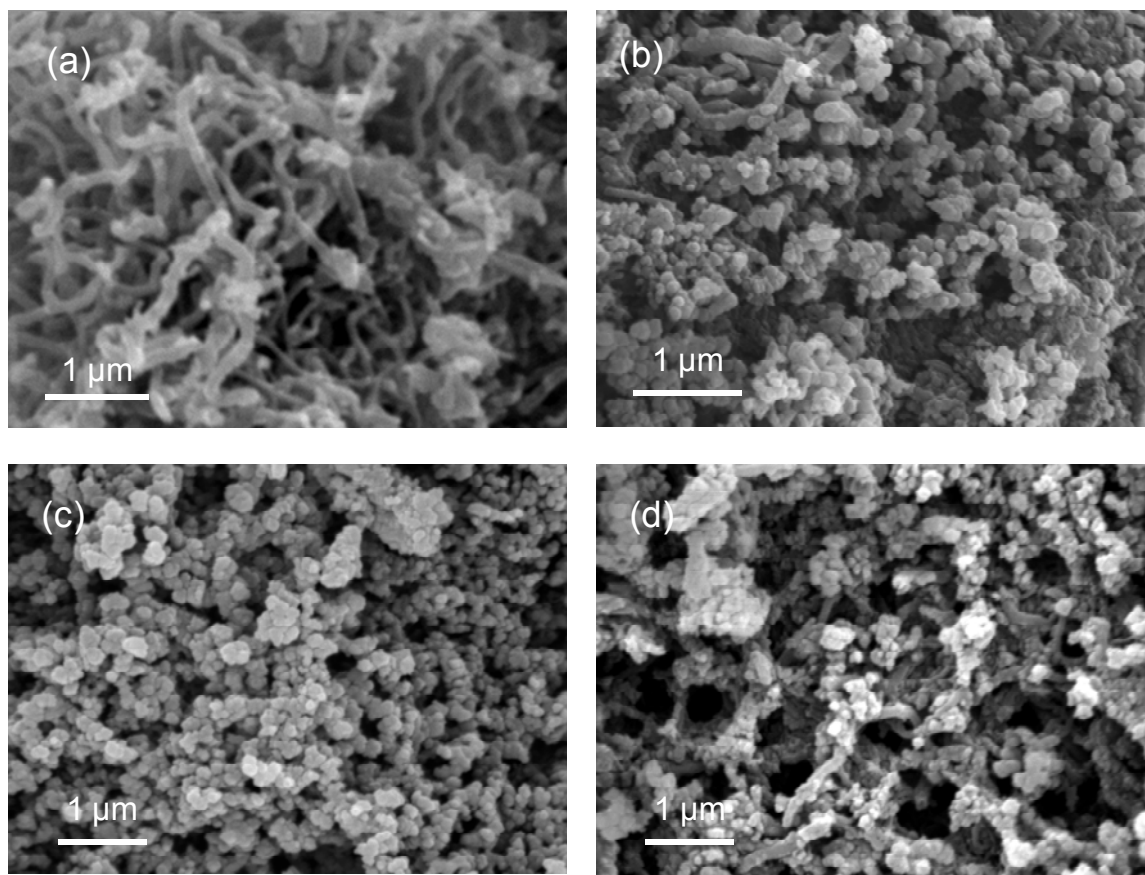


Figura IV.18. Efecto de los tratamientos de activación sobre la morfología de la CNF700. (a) sin tratar; (b) K3-600; (c) K3-700; (d) K3-800.

Claramente con la activación se pierde la estructura filamentosa original, resultando en un material de carbono formado por agregados globulares, que recuerda más a un negro de carbono que a una nanoestructura compuesta por filamentos. Dichos agregados son presumiblemente el resultado de la fragmentación de los filamentos. Sin embargo hemos visto con anterioridad que la estructura cristalina intrínseca del carbono no sufre cambios drásticos. De acuerdo con el trabajo de Yoon y cols. [[Yoon, 2004](#)], nos encontramos entonces en un grado intermedio de severidad de la activación, en el que ha tenido lugar la gasificación parcial selectiva del carbono, ocasionando la fragmentación de los nanofilamentos, pero no en tanta profundidad como para desestructurar y reordenar los grafenos, como hemos visto en los análisis XRD. El esquema propuesto por Yoon y cols. es el representado en la [figura IV.19](#).

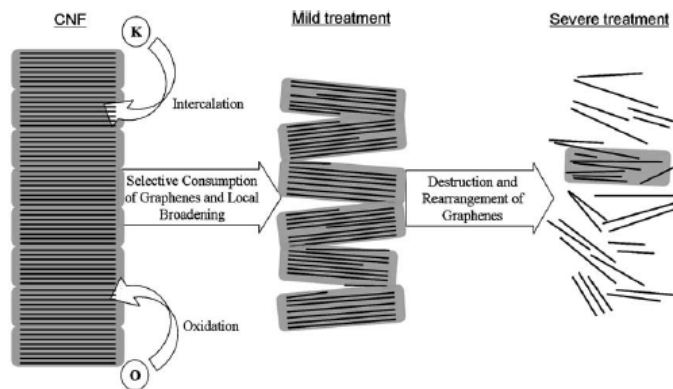


Figura IV.19. Esquema del mecanismo de activación química de CNFs, [Yoon, 2004].

En cualquier caso, con la microscopía SEM solamente somos capaces de observar la superficie de la muestra. Cabría pensar que, dado que se conserva el volumen de poro (ca. $0,40 \text{ cm}^3/\text{g}$), la fragmentación de los filamentos no conlleva una compactación del material de carbono, esto es, los nuevos fragmentos no ocupan el volumen inicialmente formado por el espacio entre filamentos.

IV.3.3. Efecto de la activación sobre la conductividad eléctrica

El efecto de la activación química sobre la conductividad eléctrica de nanofibras de carbono es, hasta donde el autor conoce, un fenómeno no estudiado en bibliografía con anterioridad. Cabría esperar que los cambios experimentados en el material en cuanto a conductividad se deban principalmente a cambios en la morfología a nivel microscópico, dado que no se modifica la química superficial y que la integridad estructural de la nanofibras permanece prácticamente inalterada. En cambio, el desarrollo de la porosidad conlleva una disminución de la fracción volumétrica de material conductor y consecuentemente la conductividad eléctrica del material compactado puede verse reducida.

A semejanza de la metodología seguida para el estudio de conductividad eléctrica en las CNF funcionalizadas, en la [figura IV.20](#) se muestran las conductividades eléctricas de las CNF antes y después de tres de los procesos de activación, aquellos que condujeron a un mayor desarrollo textural.

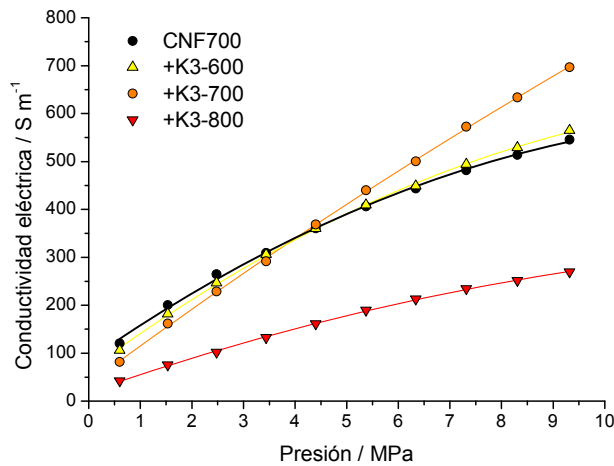


Figura IV.20. Variación de la conductividad electrónica con la presión aplicada.

Como se muestra, la conductividad eléctrica de las CNF activadas se mantiene con los tratamientos a 600 y 700°C mientras que disminuye drásticamente con el tratamiento a 800°C. A altos valores de presión (>5MPa), el tratamiento de activación a 700°C muestra una conductividad eléctrica sensiblemente mayor que la CNF original. Si atendemos al grado de compactación de las partículas como ya hicieramos en la sección de funcionalización, obtenemos la [figura IV.21](#), que representa la conductividad frente a la densidad aparente del material.

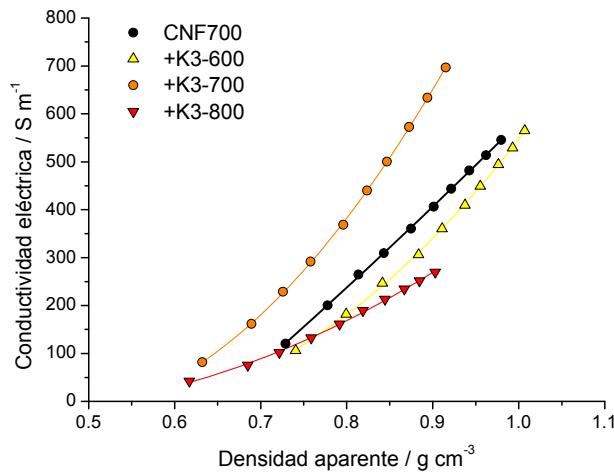


Figura IV.21. Variación de la conductividad electrónica con la densidad aparente.

A semejanza de lo que ocurre con los tratamientos de funcionalización, la densidad aparente del material para un mismo valor de presión aplicada también varía con la activación. Cabría esperar que, dado que con la activación se elimina parte del carbono (entre un 20% y un 50% del mismo) y el catalizador de níquel se mantiene en la estructura, la densidad aparente fuese mayor tras los tratamientos de activación. En cambio eso sólo ocurre para el tratamiento K3-600. La disminución en la densidad aparente observada en los otros dos tratamientos a 700°C y 800°C no puede explicarse en términos de porosidad, puesto que conservan el volumen de poro ($\sim 0,39 \text{ cm}^3/\text{g}$), con lo que debe atribuirse a un cambio en la morfología de los agregados.

En cualquier modo, la variación de la densidad aparente con la activación hace que, para un mismo grado de compactación (aproximadamente misma densidad aparente), las CNF activadas a 600°C y 800°C sufran una ligera disminución de la conductividad (hasta -20%), mientras que la activada a 700°C experimenta un notable aumento (ca. +50%), como ocurriera en el apartado de funcionalización con la muestra CNF600 oxidada con mezcla de ácidos nítrico y sulfúrico a baja temperatura. De nuevo este aumento de conductividad puede deberse a un cambio importante en la morfología de los agregados que, permitiendo un mayor grado de compactación haga disminuir las resistencias interparticulares.

IV.4. CONCLUSIONES

La química superficial de las nanofibras de carbono puede modificarse con la generación de grupos oxigenados como carbonilos (-CO), ácidos carboxílicos (-COOH), lactonas (-COCO) o fenoles (-COH) con tratamientos en medio ácido. Independientemente de las propiedades de las CNF, es posible favorecer la formación de carbonilos y lactonas mediante oxidación a baja temperatura, y de ácidos carboxílicos y fenoles mediante oxidación a alta temperatura, si bien es inevitable la formación de una cierta cantidad de grupos de otra naturaleza.

La cantidad de oxígeno neta generada en forma de dichos grupos es función del área superficial del material carbonoso. Así, mientras que una CNF de $\sim 90 \text{ m}^2/\text{g}$ puede alojar un 6% en peso de oxígeno, una CNF de $185 \text{ m}^2/\text{g}$ puede alojar un 15% con el mismo tratamiento de oxidación. No obstante, la cantidad de oxígeno generada puede controlarse mediante una adecuada selección de las condiciones de oxidación.

Salvo que el tratamiento de oxidación tenga lugar en condiciones muy intensas y la nanofibra tratada presente un bajo grado de cristalinidad, la estructura cristalina del carbono original se conserva prácticamente inalterada tras la introducción de grupos oxigenados en la superficie. Adicionalmente se elimina gran parte del catalizador de crecimiento (basado en Ni) con lo que puede considerarse también un proceso de purificación de CNFs.

En líneas generales, la introducción de grupos oxigenados en la superficie de las CNF causa una disminución de la conductividad eléctrica acompañada de un cambio en la densidad aparente del sólido. Teniendo ambos fenómenos en cuenta, y desde el punto de vista de la preservación de la conductividad, resulta más conservador el tratamiento a baja temperatura utilizando agentes oxidantes fuertes que el tratamiento a alta temperatura con agentes oxidantes más suaves, para un mismo grado de funcionalización en términos de contenido en oxígeno.

En cuanto al tratamiento de activación, si se persigue la conservación estructural del material en forma de nanofilamentos parece evidente que una activación química no favorece el aumento del área superficial si no es a través de la ruptura de dicha estructura. No obstante, muchas propiedades entre las que podemos citar la estructura cristalina o la conductividad eléctrica no sufren cambios de relevante importancia a pesar de la pérdida de la morfología filamentosa original. En función de su aplicación puede o no resultar de

interés este tipo de tratamiento, si bien es cierto que para aplicaciones en las que el área superficial sea un parámetro indispensable, parece más interesante partir de una nanofibra de carbono con alta área mediante, por ejemplo, su síntesis a baja temperatura, que partir de una nanofibra con baja área y aumentarla por activación.

Referencias bibliográficas

- Boehm H.P. Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons . Carbon, 32 (1994) 759-769.
- Boehm H.P. Surface oxides on carbon and their analysis: A critical assessment . Carbon, 40 (2002) 145-149.
- Calvillo L. Catalizadores para pilas de combustible de electrolito polimérico. Tesis, (2008) Universidad de Zaragoza.
- Calvillo L., Lázaro M.J., Suelves I., Echegoyen Y., Bordejé E.G., Moliner R. Study of the surface chemistry of modified carbon nanofibers by oxidation treatments in liquid phase. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 9 (2009) 4164-4169.
- Chun B.W., Davis C.R., He Q., Gustafson R.R. Development of surface acidity during electrochemical treatment of pan-carbon fibers. Carbon, 30 (1992) 177-187.
- Darmstadt H., Sümmechen L., Ting J.M., Roland U., Kaliaguine S. and Roy C. Effects of surface treatment on the bulk chemistry and structure of vapor grown carbon fibers. Carbon, 35 (1997) 1581-1585.
- Figueiredo J.L., Pereira M.F.R., Freitas M.M.A., Órfão J.J.M. Modification of the surface chemistry of activated carbons. Carbon, 37 (1999) 1379-1389.
- Ismagilov Z.R., Shalagina A.E., Podyacheva O.Yu., 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.
- Jiménez V., Díaz J.A., Sánchez P., Valverde J.L., Romero A. Influence of the activation conditions on the porosity development of herringbone carbon nanofibers. Chemical Engineering Journal, 155 (2009) 931-940.
- Lillo-Ródenas M.A., Cazorla-Amorós D., Linares-Solano A. Understanding chemical reactions between carbons and NaOH and KOH: An insight into the chemical activation mechanism . Carbon, 41 (2003) 267-275.
- Lozano-Castelló D., Lillo-Ródenas M.A., Cazorla-Amorós D., Linares-Solano A. Preparation of activated carbons from Spanish anthracite - I. Activation by KOH . Carbon, 39 (2001) 741-749.
- Pantea D., Darmstadt H., Kaliaguine S., Sümmechen L., Roy C. Electrical conductivity of thermal carbon blacks: Influence of surface chemistry . Carbon, 39 (2001) 1147-1158.

- Plomp A.J., Su D.S., de Jong K.P., Bitter J.H. On the nature of oxygen-containing surface groups on carbon nanofibers and their role for platinum depositions: an XPS and titration study. *Journal of Physical Chemistry C*, 113 (2009) 9865-9869.
- Rodríguez-Reinoso, F., Molina-Sabio, M. Activated carbons from lignocellulosic materials by chemical and/or physical activation: an overview . *Carbon*, 30 (1992) 1111-1118.
- Rodríguez-Reinoso F. The role of carbon materials in heterogeneous catalysis. *Carbon*, 36 (1998) 159-175.
- Ros T.G., van Dillen A.J., Geus J.W., Koningsberger D.C. Surface oxidation of carbon nanofibres. *Chemistry - A European Journal*, 8 (2002^a) 1151-1162.
- Ros T.G., van Dillen A.J., Geus J.W., Koningsberger D.C. Surface structure of untreated parallel and fishbone carbon nanofibres: an infrared study. *ChemPhysChem*, 3 (2002^b) 209-214.
- Serp P., Figueiredo J.L. *Carbon materials for catalysis*. John Wiley & Sons, ISBN: 978-0-470-17885-0 (2009) New Jersey.
- Toebes M.L., Van Heeswijk J.M.P., Bitter J.H., van Dillen A.J., De Jong K.P. The influence of oxidation on the texture and the number of oxygen-containing surface groups of carbon nanofibers . *Carbon*, 42 (2004) 307-315.
- Yoon S.H., Lim S., Song Y., Ota Y., Qiao W., Tanaka A., Mochida I. KOH activation of carbon nanofibers. *Carbon*, 42 (2004) 1723-1729.
- Zhou J.H., Sui Z.J., Zhu J., Li P., Chen D., Dai Y.C., Yuan W.K. Characterization of surface oxygen complexes on carbon nanofibers by TPD, XPS and FT-IR. *Carbon*, 45 (2007) 785-796.

CAPÍTULO V

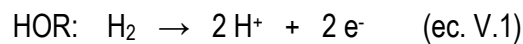
NANOFIBRAS DE CARBONO COMO SOPORTE DE ELECTROCATALIZADORES ANÓDICOS DE DAFC/PEMFC

Este capítulo trata acerca de la síntesis de electrocatalizadores de platino y platino-rutenio soportados sobre las nanofibras de carbono estudiadas en capítulos anteriores. Se estudia el efecto del método de síntesis, utilizando métodos convencionales y métodos más novedosos, sobre las características físico-químicas y la actividad electroquímica de los distintos catalizadores.

Se analiza el comportamiento electroquímico de los catalizadores obtenidos hacia la oxidación de monóxido de carbono, oxidación de metanol y de etanol, reacciones de interés en el ánodo de pilas de electrolito polimérico (PEMFC) y alimentadas con alcoholes (DAFC), relacionando todo el comportamiento con las características del soporte carbonoso. Adicionalmente, se comparan los materiales sintéticos así preparados con soportes y catalizadores comerciales.

V.1. INTRODUCCIÓN

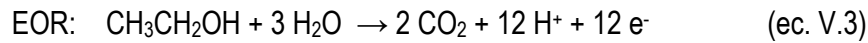
En el ánodo de una celda de combustible tiene lugar la semirreacción de oxidación del mismo. En el caso de las pilas alimentadas con hidrógeno (generalmente PEMFC), el platino es un excelente catalizador para la reacción de oxidación de H₂ (HOR, [ecuación V.1](#)), presentando una elevada densidad de corriente de intercambio. Si no fuera por los problemas asociados a su pureza, relacionados con su producción en aplicaciones comerciales, los catalizadores de platino serían más que satisfactorios para cumplir las necesidades en dicha reacción, dado el bajísimo sobrepotencial cuando se usa hidrógeno puro. En cambio, cuando el hidrógeno va acompañado de otros gases como CO₂ y especialmente CO (incluso ppm), el sobrepotencial anódico aumenta y conlleva una pérdida de rendimiento en la celda [[Srinivasan, 2006](#)].



En este contexto el reto se presenta en la búsqueda de un catalizador estable que oxide el hidrógeno a altas velocidades en presencia de óxidos de carbono (CO, CO₂). El CO se adsorbe fuertemente al platino y reduce el número de centros activos para la oxidación de hidrógeno [[Igarashi, 1995](#)]. El grado de envenenamiento es función de la temperatura y de la concentración del gas. No obstante la utilización de un metal promotor que acompañe al Pt, típicamente Ru [[Crabb, 2004](#)] o incluso varios [[Antolini, 2007^a](#) y [2007^b](#)], es clave para obtener una mayor tolerancia hacia el CO. El CO₂ puede seguir dos mecanismos distintos, ya que puede reaccionar con el hidrógeno gas o con las especies de hidrógeno ya adsorbidas al platino. Estas reacciones dan como producto monóxido de carbono, con lo que se presenta la misma problemática antes descrita [[Hoogers, 2003](#)].

En el ánodo de una pila de combustible de alcohol directo (DAFC) tiene lugar la semirreacción de oxidación del alcohol con agua, resultando en la formación de CO₂, protones que atraviesan el electrolito hacia el cátodo y electrones responsables de la corriente eléctrica de la pila [[Lamy, 2002](#)]. Las [ecuaciones V.2](#) y [V.3](#) representan las semirreacciones anódicas en el caso del metanol (MOR), el alcohol más ampliamente estudiado en este tipo de aplicación (DMFC), y el etanol (EOR), respectivamente. La oxidación de metanol puede seguir un mecanismo de reacción en serie o en paralelo, como se ilustra en la [figura V.1](#). El camino en serie conlleva la desprotonación secuencial de

metanol que finaliza en CO_{ads} , y seguidamente la oxidación del CO con agua ó OH para dar CO_2 , mientras que existen otros dos mecanismos menos eficaces, en los que se forman formaldehído (HCHO) o ácido fórmico (HCOOH) como intermediarios de reacción.



Los primeros estudios sobre este tipo de pilas de combustible se centraron en electrolitos alcalinos, en los que se observó que la cinética de oxidación de metanol era más rápida que en electrolitos ácidos. Desafortunadamente, el CO_2 formado interactúa con el electrolito dando lugar a la formación de carbonatos, causando graves problemas en el funcionamiento de la celda, lo cual ha hecho que desde la década de los 1960 se haya centrado la atención en el uso de medios ácidos para evitar dicho problema. Inicialmente la investigación centró sus esfuerzos en nuevas formulaciones anódicas. El estudio de las semirreacciones de una pila DMFC demostró que el proceso de oxidación de metanol era más lento que el de reducción de oxígeno, por lo cual el primero atrajo más interés como etapa limitante de la velocidad en el proceso global [Aricò, 2010].

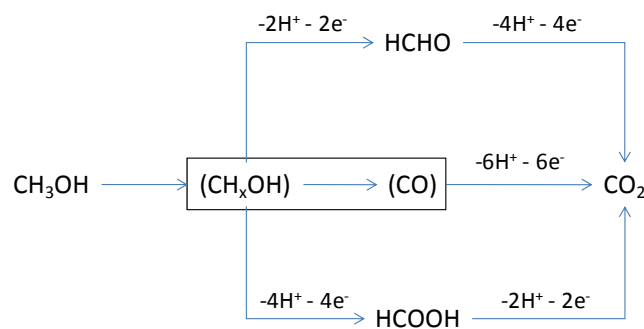


Figura V.1. Representación esquemática de los diversos mecanismos de reacción en la oxidación de metanol.

Más recientemente la reacción de oxidación de etanol ha despertado interés para las denominadas pilas de combustible de etanol directo (DEFC). El etanol es un combustible líquido interesante para pilas de combustible dado que tiene una densidad energética teórica (6280 Wh/L) superior a la del metanol (4820 Wh/L). Además, el etanol presenta una toxicidad mucho menor y puede producirse en grandes cantidades a partir de biomasa o productos agrícolas. Otra ventaja es su menor permeabilidad en membranas de Nafion® en

comparación con la del metanol, con la consiguiente reducción del efecto denominado *cross-over*, y conlleva, por tanto, una menor pérdida de rendimiento en la pila.

En la capa catalítica de los electrodos de DAFC y PEMFC generalmente se utilizan catalizadores basados en metales nobles y soportados en materiales de carbono, si bien los estudios dedicados a la comparación de diversos tipos de soportes carbonosos para electrocatalizadores de pilas de combustible son bastante escasos y dispersos. En un catalizador soportado, el soporte carbonoso no es un mero material inerte, sino que es capaz de alterar el potencial Galvani (potencial eléctrico interfásico) del sistema, incrementar la densidad electrónica en el catalizador y reducir el nivel de Fermi [Yu, 2007]. Estos factores aceleran la transferencia electrónica en la interfase electrodo-electrolito y, por tanto, mejoran la actividad catalítica. Además, un buen soporte debe proporcionar una alta área superficial, una buena conductividad eléctrica, una alta estabilidad en el medio de trabajo y una porosidad adecuada para permitir un buen transporte de materia en los electrodos [Antolini, 2009].

En lo que respecta a las nanofibras de carbono (CNF) en este campo de investigación, los trabajos pioneros de Bessel y cols. [Bessel, 2001] y de Steigerwalt y cols. [Steigerwalt, 2001, 2002 y 2003] alentaron la posibilidad de utilizar las CNF como soporte de catalizadores menos sensibles al CO y altamente activos en la oxidación de metanol con unos primeros estudios donde, presumiblemente, la interacción metal-carbono era la responsable de favorecer la formación de ciertas orientaciones cristalográficas en el platino o en la aleación platino-rutenio, de modo que se obtenía una alta actividad al utilizar nanofibras de carbono de tipo *fishbone* (o de grafenos inclinados).

En general resulta difícil obtener catalizadores soportados sobre CNF que, al mismo tiempo, presenten una elevada concentración de metal noble y una alta dispersión, ya que el área superficial específica del material carbonoso es relativamente baja (<200 m²/g). Sin embargo, la ausencia de microporos en la estructura porosa de las CNF favorece los procesos de transferencia de materia a través de la capa catalítica, pudiendo de este modo compensar la utilización de una baja concentración metálica.

El objetivo de este capítulo es la síntesis y estudio de catalizadores de Pt y PtRu sobre nanofibras de carbono en las reacciones de oxidación de metanol y de etanol, así como establecer la relación entre las propiedades del soporte y la actividad catalítica.

V.2. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN FÍSICO-QUÍMICA DE ELECTROCATALIZADORES

La caracterización físico-química de los electrocatalizadores sintetizados permite la determinación de importantes propiedades, como la concentración de metal sobre el soporte, el tamaño de cristal, el tamaño de partícula (que no es necesariamente igual al de cristal) o la dispersión de las partículas metálicas sobre el soporte, que nos ayudarán a explicar el comportamiento de los mismos cuando son ensayados en las reacciones electroquímicas de interés para una pila de combustible. En esta sección veremos cómo las características del electrocatalizador dependen de las propiedades del soporte y del método de síntesis.

V.2.1. Electrocatalizadores de platino soportado en nanofibras de carbono

Un catalizador altamente activo requiere una elevada área superficial electroactiva (m^2/g), que debe ser controlada para maximizar sus prestaciones, unida a una alta actividad específica (A/m^2). Diversos trabajos [Kinoshita, 1990; Frelink, 1995; Mukerjee, 1998] mostraron que son necesarios tamaños de partícula de Pt en el intervalo de 3-10 nm para obtener una actividad másica óptima. Partículas más pequeñas dan lugar a una pérdida de actividad específica debido a consideraciones morfológicas, mientras que, conforme aumenta el tamaño, la cantidad de metal en la superficie respecto al total (dispersión) disminuye, con lo que disminuye el área superficial electroactiva para una misma masa de Pt. El método de síntesis del catalizador influye considerablemente en el tamaño de las nanopartículas de Pt y, por tanto, en la actividad catalítica [Nores-Pondal, 2009]

Los trabajos de Ros y Toebes [Ros, 2002; Toebes 2004^a y 2004^b] mostraron que para concentraciones relativamente bajas de metal (5% en peso), el método de intercambio iónico (impregnación) es suficientemente apropiado para la obtención de partículas de tamaño en el orden de 1-2 nm soportadas sobre nanofibras de carbono. Una concentración de Pt de ese orden es más que suficiente para ciertos procesos catalíticos como la deshidrogenación, por ejemplo. Sin embargo, bajas concentraciones de metal en un electrocatalizador implican espesores de la capa catalítica muy elevados, con lo que las pérdidas por transferencia de materia en los electrodos aumentan considerablemente. Por ello son necesarias concentraciones de metal del orden de 20-40% o incluso superiores, de

modo que la capa catalítica en el electrodo sea lo más estrecha posible para una misma carga metálica por unidad de área de ensamblaje membrana-electrodos (MEA).

Este apartado resume los trabajos llevados a cabo en la síntesis de catalizadores de Pt soportado sobre CNF por distintas metodologías, a partir de un conjunto total de casi cien catalizadores, de los que sólo una selección será analizada aquí por motivos de claridad y con objeto de sintetizar el efecto de diversas variables de interés práctico.

V.2.1.1. Catalizadores de Pt/CNF preparados por impregnación

Se ha utilizado un método de impregnación con dos procedimientos diferentes (tabla V.1): uno mediante reducción con borohidruro de sodio (Imp-BS), y el otro mediante reducción con ácido fórmico (Imp-AF). La carga metálica se ha fijado en 20% ó 40% en peso de Pt sobre C.

Tabla V.1. Serie de catalizadores de Pt/CNF preparados por impregnación.

Soporte	Método	Concentración nominal Pt % peso	Concentración real Pt (EDX) % peso	Tamaño cristal Pt nm
CNF550-NS	Imp-BS	20	20	5,4
CNF600-NS	Imp-BS	20	20	6,0
CNF700-NS	Imp-BS	20	19	6,8
CNF700-NS	Imp-BS	40	38	6,4
CNF550-NS	Imp-AF	20	20	6,1
CNF600-NS	Imp-AF	20	20	7,0
CNF700-NS	Imp-AF	20	18	8,1
CNF700	Imp-BS	20	18	6,1
CNF700	Imp-BS	40	23	6,4

Como soportes se han seleccionado nanofibras funcionalizadas con mezcla de ácidos nítrico y sulfúrico a temperatura ambiente (denotadas como “NS” en el texto). Se ha utilizado además una de las nanofibras sin tratar (CNF700, la cifra que sigue a “CNF” indica, de aquí en adelante, la temperatura de síntesis de la CNF) a modo de comparación. La utilización de nanofibras funcionalizadas en este tipo de metodología de deposición de Pt se espera que mejore la fijación y dispersión de las nanopartículas, puesto que los grupos funcionales oxigenados sirven como sitios de intercambio iónico del precursor metálico, en

nuestro caso H_2PtCl_6 [Yu, 2007]. En la [tabla V.1](#) se recogen las concentraciones de metal determinadas mediante energía dispersiva de rayos X (EDX). La cantidad de platino depositada es, para los catalizadores al 20%, muy cercana (y en ocasiones igual) a la deseada. En cambio en los dos catalizadores sintetizados al 40% de Pt, la concentración real (EDX) se acerca a la nominal sólo en el caso de usar las nanofibras oxidadas (38%), quedándose en un 23% cuando se emplea la CNF sin funcionalizar. En este sentido y para este método de síntesis, parece claro que la funcionalización es ventajosa para lograr mayores concentraciones de fase activa.

Los análisis de difracción de rayos X de los catalizadores al 20% de platino se muestran en la [figura V.2](#).

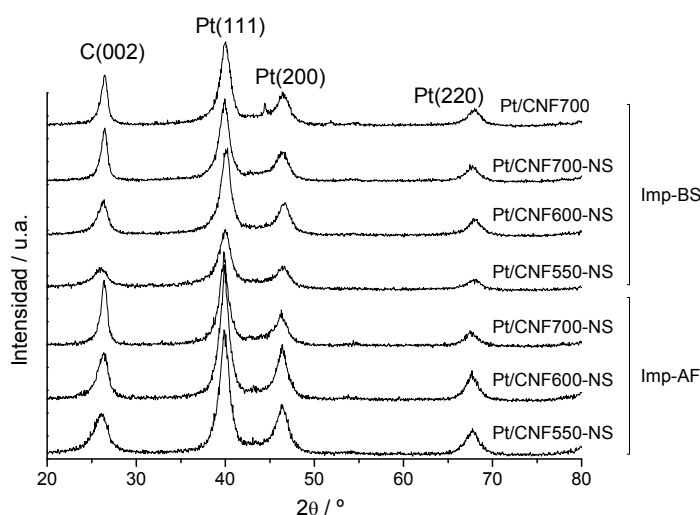


Figura V.2. Difractogramas de los catalizadores al 20% de Pt obtenidos mediante impregnación.

Los difractogramas muestran la estructura cúbica centrada en las caras (fcc) del platino, con picos alrededor de 40° , 46° y 67° correspondientes a las familias de planos indicadas en la representación gráfica con sus índices de Miller. Además se observa la ya conocida estructura hexagonal del carbono, con un importante pico alrededor de 26° . En la [tabla V.1](#) se recogen los tamaños de cristal de cada catalizador, calculados aplicando la ecuación de Debye-Scherrer al pico Pt(220) que aparece alrededor de 67° [Sarma, 2009].

Los tamaños de cristal de platino se encuentran entre 6,0 nm y 8,1 nm. Es importante puntualizar que el tamaño de cristal calculado a partir de los datos de XRD están basados en el área de difracción coherente y, en general, pueden ser menores que los tamaños de partícula reales [Pozio, 2002]. En primer lugar es destacable que los cristales de Pt son alrededor de 1 nm mayores en los catalizadores reducidos con ácido fórmico (Imp-

AF) que los reducidos con borohidruro de sodio (Imp-BS), poniendo de manifiesto la importancia del agente reductor sobre el tamaño de cristal metálico. Además, si atendemos al área superficial de los soportes, el tamaño de cristal disminuye ligeramente al aumentar el área, como se representa en la [figura V.3](#), lo que indica una mejor dispersión de la fase activa. Por otro lado, al aumentar la carga de platino del 20% al 40%, el tamaño de cristal no varía de forma significativa.

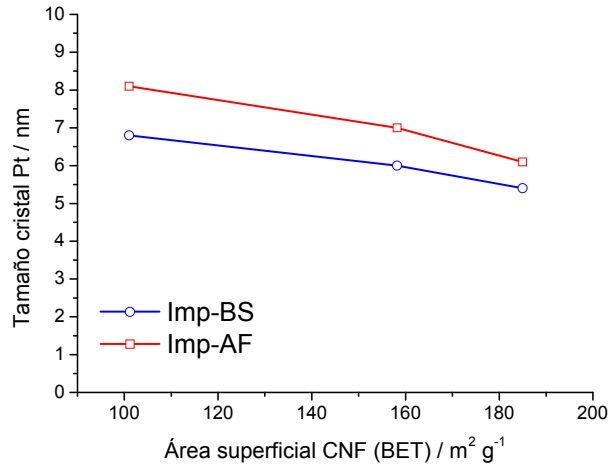


Figura V.3. Efecto del área superficial de las CNF oxidadas sobre el tamaño de cristal de platino.

Dos de los catalizadores sintetizados por impregnación (Imp-BS) y soportados sobre CNF550-NS y CNF700-NS se observaron por microscopía TEM ([figura V.4](#)). El platino aparece en las observaciones TEM con un tono más oscuro respecto al del carbono, con apariencia filamentosa.

En las micrografías se observan algunas partículas de platino de tamaño alrededor de 4-6 nm, ligeramente inferior al determinado por XRD, con una morfología más bien globular, aunque la gran mayoría de las partículas se encuentran aglomeradas, formando agregados de hasta varias decenas de nanómetros. Con el método de impregnación y utilizando como soporte las nanofibras de carbono, el crecimiento de los cristales de platino durante el proceso de reducción química tiene lugar en los sitios donde previamente ha tenido lugar la adsorción del precursor metálico (H_2PtCl_6) al carbono. A pesar del control de condiciones de síntesis como la temperatura para evitar en lo posible la formación de cristales y/o de partículas con tamaños mayores de 10 nm, los cristales se aglomeran, perdiendo de esta manera área superficial efectiva.

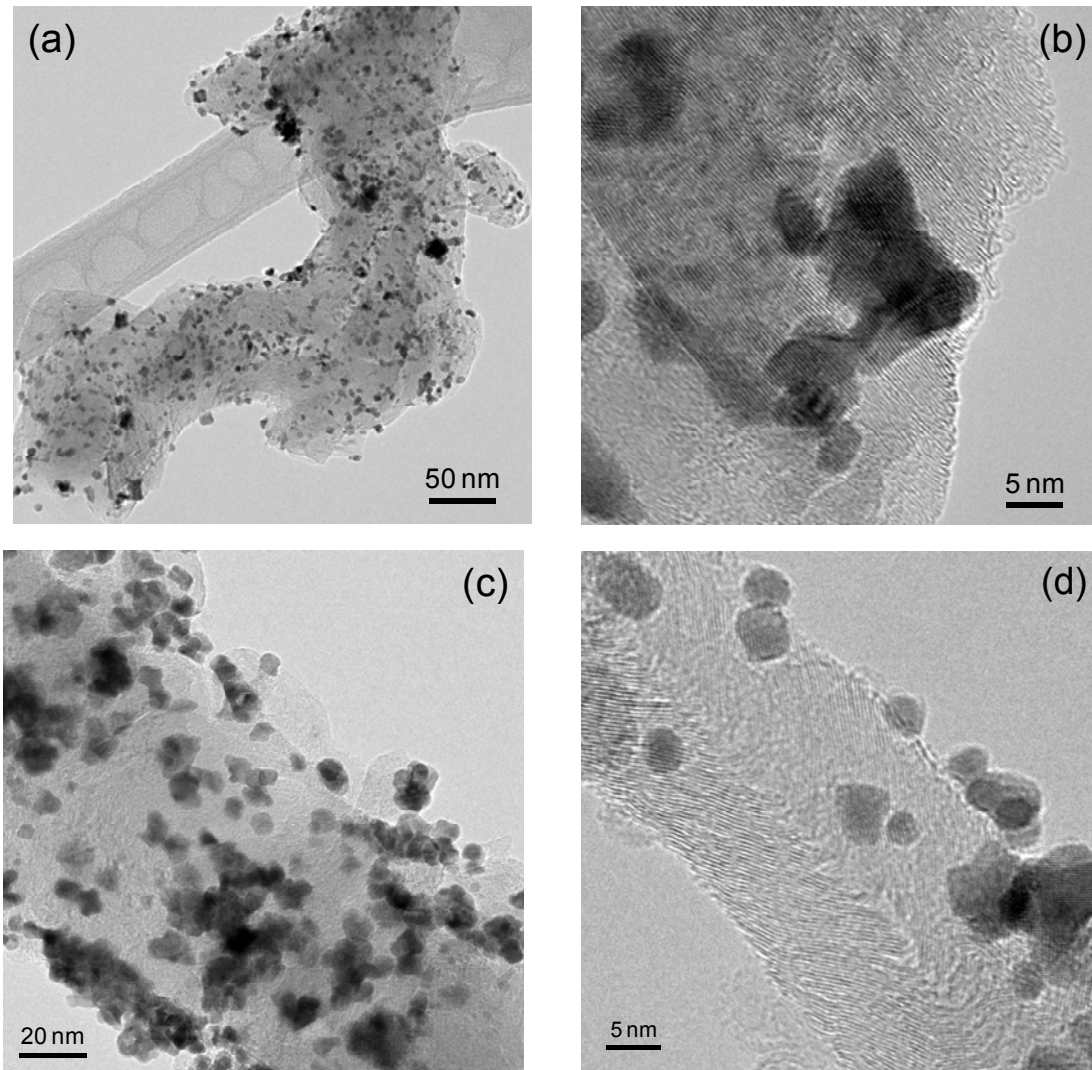


Figura V.4. Imágenes TEM de: (a) y (b) Pt/CNF700-NS-Imp-BS; (c) y (d) Pt/CNF550-NS-Imp-BS.

Son deseables tamaños de partícula por debajo de los 4 nm para una óptima utilización de la fase activa [Aricò, 2010]. Los relativamente bajos valores de área superficial que presentan las nanofibras de carbono (80-200 m²/g), incluso en el mejor de los casos, en comparación con otros soportes carbonosos (250-1000 m²/g), son la causa de que el método de impregnación no sea el más adecuado para la deposición de concentraciones de platino relativamente altas con una elevada dispersión, ya que esta última depende fundamentalmente del área y estructura superficial del soporte. Sobre soportes como negros de carbono (250 m²/g) o carbones mesoporosos ordenados (700-1200 m²/g) con valores mayores de área, las nanopartículas de platino se depositan con tamaños entre 3 y 4 nm [Salgado, 2008]. En cambio, para las nanofibras de carbono es necesario un método con el que seamos capaces de controlar el crecimiento de los cristales de platino y al mismo tiempo garantizar su buena dispersión sobre el soporte.

V.2.1.2. Catalizadores de Pt/CNF preparados por microemulsión

A raíz de los resultados obtenidos con el método de impregnación, se decidió ensayar el método de microemulsión, usado generalmente en la preparación de nanopartículas metálicas monodispersas [Boutonnet, 1982; Eriksson, 2004]. En este método de síntesis, el tamaño de cristal de platino es independiente de las características del soporte, ya que es sólo función de la composición de la microemulsión y del agente reductor utilizado. Si bien este método ha sido ampliamente estudiado para la síntesis de nanopartículas sin soportar, son más escasos los trabajos donde se describe la preparación de partículas soportadas. Como primera aproximación se probaron dos composiciones de microemulsión. En el **capítulo II** se describen con mayor detalle los procedimientos experimentales seguidos.

- o **Mic-4:** es una microemulsión de cuatro componentes: la fase orgánica (n-heptano), la fase acuosa (disolución de H_2PtCl_6), el surfactante (polietilenglicol dodeciléter, PEGDE) y el co-surfactante (2-propanol). En un primer paso se forman las nanopartículas (NPs) de platino en suspensión, que posteriormente se adicionan a una suspensión del soporte bajo estudio.
- o **Mic-3:** es una microemulsión de tres componentes: la fase orgánica (n-heptano), el surfactante (PEGDE) y la fase acuosa (disolución de H_2PtCl_6). El tamaño del cristal depende del tamaño de la microgota en la microemulsión, que a su vez depende de la relación agua/surfactante [Solla-Gullón, 2003]. Se describen dos versiones correspondientes con dos protocolos distintos, diferenciándose básicamente en el orden de adición del carbono y el agente reductor (NaBH_4). Denominaremos **Mic-3.1** cuando la adición del reductor es anterior a la del soporte, y **Mic-3.2** cuando es al revés.

Se prepararon tres series de electrocatalizadores a fin de estudiar la influencia de variables como las propiedades de las nanofibras (área superficial, grado de oxidación, ordenamiento cristalino, etc.), la composición de la microemulsión y el protocolo de síntesis, fundamentalmente.

La primera de las series (tabla V.2) comprende la utilización de nanofibras de carbono con diferentes características, etiquetadas según su temperatura de síntesis (de 550°C a 750°C), y por el método de microemulsión de cuatro componentes (Mic-4).

Tabla V.2. Primera serie de catalizadores Pt/CNF por microemulsión. Concentración nominal de Pt: 40% en peso.

Soporte	Método	Concentración Pt (EDX)	Tamaño cristal Pt
		% peso	nm
CNF550	Mic-4	27	3,4
CNF600	Mic-4	24	4,5
CNF650	Mic-4	22	3,1
CNF700	Mic-4	24	3,5
CNF750	Mic-4	27	3,0

En primer lugar cabe destacar el bajo rendimiento hacia la deposición de Pt en el catalizador, que oscila entre 22% y 27%, lejos del 40% nominal. Esto mismo sucede con el método de impregnación y las CNF sin funcionalizar, donde el catalizador alcanza un 23% de Pt sobre la CNF700. La mayor ventaja de este método por microemulsión radica en el bajo tamaño de cristal de platino, que se encuentra entre 3 y 4,5 nm, en comparación con los obtenidos por impregnación de 6-8 nm.

Por comparación con los catalizadores obtenidos por impregnación, cabría esperar una mayor actividad másica de estos catalizadores. En cambio, los resultados obtenidos en la evaluación de la actividad electrocatalítica de estos catalizadores, como se verá en la **sección V.3**, no se corresponde con el pequeño tamaño de cristal determinado por XRD, sino que su actividad es muy inferior a la esperada.

El cálculo del área superficial electroquímica (ECSA) reveló valores del mismo orden de magnitud que en los catalizadores obtenidos por impregnación, esto es, sensiblemente más bajos que los correspondientes al tamaño de cristal calculado mediante XRD. Esto quiere decir que, aunque los cristales de platino son mucho más pequeños, las partículas de las que forman parte son notablemente más grandes, aspecto que no podemos analizar mediante XRD. Para comprender y corroborar este hecho, se observaron los catalizadores por TEM, de los que algunas imágenes representativas se pueden ver en la [figura V.5](#).

Los catalizadores presentan un aspecto heterogéneo, observándose zonas donde el platino se encuentra muy bien disperso sobre el material de carbono y con un tamaño de partícula regular de alrededor de 3 nm, como muestra la imagen (a) de la [figura V.5](#), pero también se presentan zonas donde se distingue platino no soportado (más bien “abrazado” al soporte), formando grandes aglomerados, como el de la imagen (b) de la [figura V.5](#). También se observaron ciertas zonas en las que varias nanofibras se encuentran

desprovistas de platino (imágenes no mostradas), con lo que en definitiva se puede decir que, si bien el tamaño de cristal es adecuado y considerablemente más bajo que el obtenido por impregnación, la deposición de los nanocristales sobre el material de carbono es ineficiente.

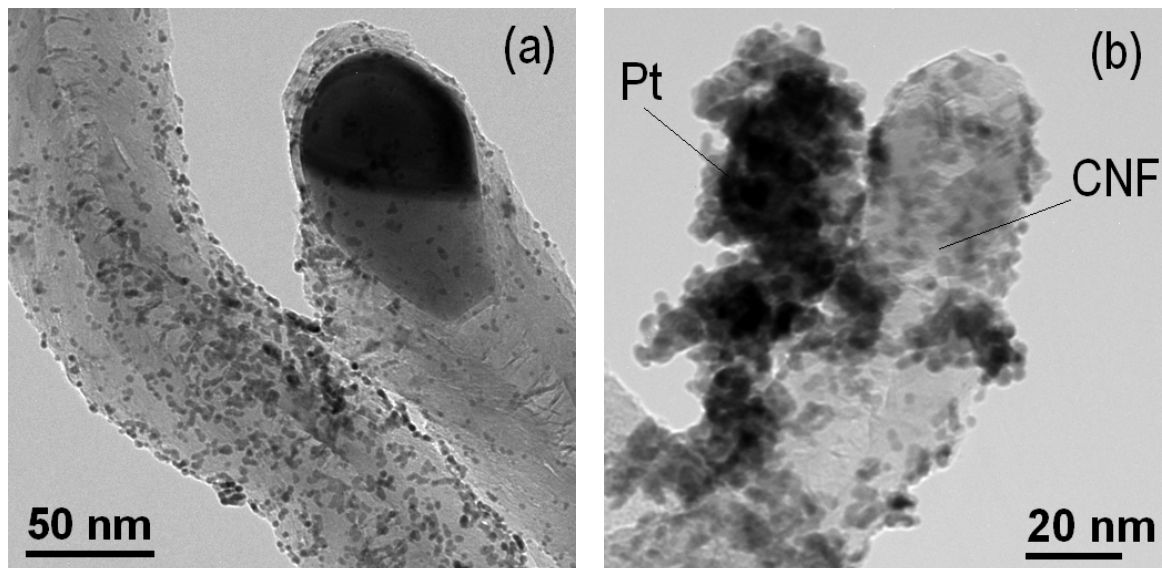


Figura V.5. Imágenes TEM de Pt/CNF700-Mic-4.

Debido al pequeño tamaño de cristal obtenido por este método y las potenciales modificaciones que se pueden llevar a cabo en el protocolo de síntesis (composición de la microemulsión, cantidades y concentraciones de los distintos reactivos, etc.), se continuó en su estudio a fin de obtener un catalizador que aunase un bajo tamaño de cristal y una alta dispersión. La utilización de la microemulsión de cuatro componentes conlleva la aglomeración parcial del platino, la cual puede tener lugar bien durante el proceso de reducción química, o bien en el proceso de adición del metal al soporte.

La segunda serie de catalizadores comprende la utilización del método de microemulsión de tres componentes (protocolo 3.1) y con carga nominal de platino de 40%. En este caso, al utilizar solamente surfactante como interfase (sin co-surfactante), se espera evitar que las nanopartículas metálicas de platino interactúen entre sí durante el proceso de reducción química en la adición de NaBH_4 .

Además, se utilizaron también nanofibras de carbono funcionalizadas (etiquetadas como “NS”) con objeto de aumentar la concentración de platino en el catalizador hasta el 40%. En principio, una hipotética interacción más fuerte entre las partículas metálicas y los grupos oxigenados superficiales debería favorecer tanto la concentración de metal como su dispersión. La [tabla V.3](#) muestra las propiedades de los catalizadores así preparados.

Tabla V.3. Segunda serie de catalizadores por microemulsión. Concentración nominal de Pt: 40% en peso.

Soporte	Método	Concentración Pt (EDX)	Tamaño cristal Pt
		% peso	nm
CNF550	Mic-3.1	21	3,5
CNF550-NS	Mic-3.1	24	3,6
CNF700	Mic-3.1	25	3,9
CNF700-NS	Mic-3.1	22	3,8
CNF750	Mic-3.1	29	4,5
CNF750-NS	Mic-3.1	29	3,8

En esta serie la relación agua/surfactante (ω_0) fue de 10 y se utilizaron nanofibras de carbono funcionalizadas (NS) y sin funcionalizar. La concentración de platino se encuentra en 21-29% en peso, por debajo del esperado 40% como ya ocurría con los métodos anteriores y el soporte sin funcionalizar. Sin embargo, al contrario que con los métodos de impregnación, la funcionalización no mejora la eficiencia en cuanto a concentración de platino sobre el soporte.

En lo que respecta al tamaño promedio de cristal de platino calculado por XRD, de nuevo se observa su clara ventaja respecto a los métodos de impregnación, presentando valores de 3,5-4,5 nm, del mismo orden de magnitud que con el método de cuatro componentes, y poniendo de nuevo de manifiesto la ventaja de utilizar una microemulsión para limitar el crecimiento de los cristales metálicos.

En cuanto al soporte utilizado, en primer lugar es destacable que el tamaño de cristal es prácticamente independiente del área superficial del soporte, si bien para valores de área superficial relativamente bajos de alrededor de 80-90 m²/g (CNF750 y CNF750-NS), la no funcionalización del soporte conlleva un ligero aumento del tamaño de cristal.

Se preparó una última serie de catalizadores de Pt/CNF (tabla V.4), para la cual se utilizó una concentración de un 20% de platino, y se optó por cambiar el protocolo de síntesis, añadiendo el reductor después del soporte carbonoso, y no al revés, con lo que se pretende evitar la aglomeración de las nanopartículas de Pt cuando se encuentran en suspensión. En este caso las nanogotas que contienen al precursor de platino quedan íntimamente mezcladas con el soporte, en suspensión en la fase orgánica (n-heptano) antes de adicionar el reductor.

En esta serie la carga sí se mantuvo cercana a la nominal de 20%. A tenor de los resultados obtenidos hasta ahora, podemos decir que las nanofibras de carbono presentan

una capacidad limitada para albergar nanopartículas de platino en su superficie de entre 20% y 30%, siendo función tanto del método de síntesis como de la química superficial.

Tabla V.4. Tercera serie de catalizadores por microemulsión. Concentración nominal de Pt: 20% en peso.

Soporte	Método	Concentración Pt (EDX)	Tamaño cristal Pt
		% peso	nm
CNF550	Mic-3.2	17	3,5
CNF600	Mic-3.2	18	3,2
CNF650	Mic-3.2	18	3,5
CNF700	Mic-3.2	19	3,2
CNF750	Mic-3.2	21	3,1

En la [figura V.6](#) se representan los difractogramas de los catalizadores obtenidos por este último método. De nuevo aparecen los picos característicos del platino y del carbono, indicados en la representación gráfica. La posición y anchura de los picos de Pt es similar entre ellos, cambiando significativamente tan sólo el pico correspondiente al carbono, relacionado con su mayor o menor orden cristalino.

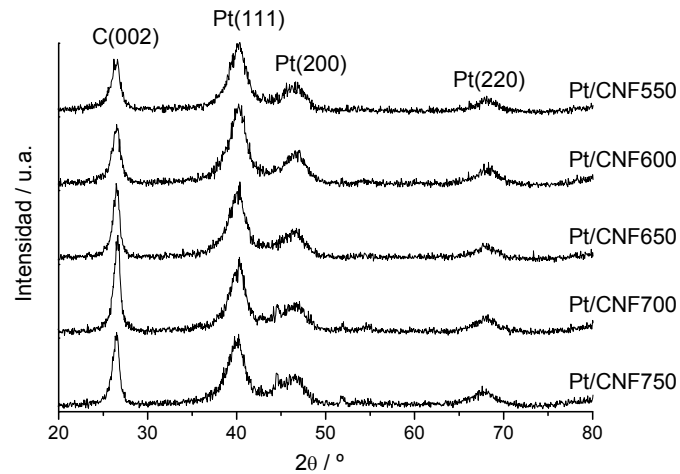


Figura V.6. Difractogramas de los catalizadores al 20% de Pt obtenidos mediante microemulsión.

En la [figura V.7](#) se muestran algunas imágenes representativas obtenidas mediante HRTEM de estos catalizadores, donde se puede apreciar la distribución más uniforme de las partículas de platino, del orden de 3 nm de tamaño, en concordancia con los cálculos derivados de XRD.

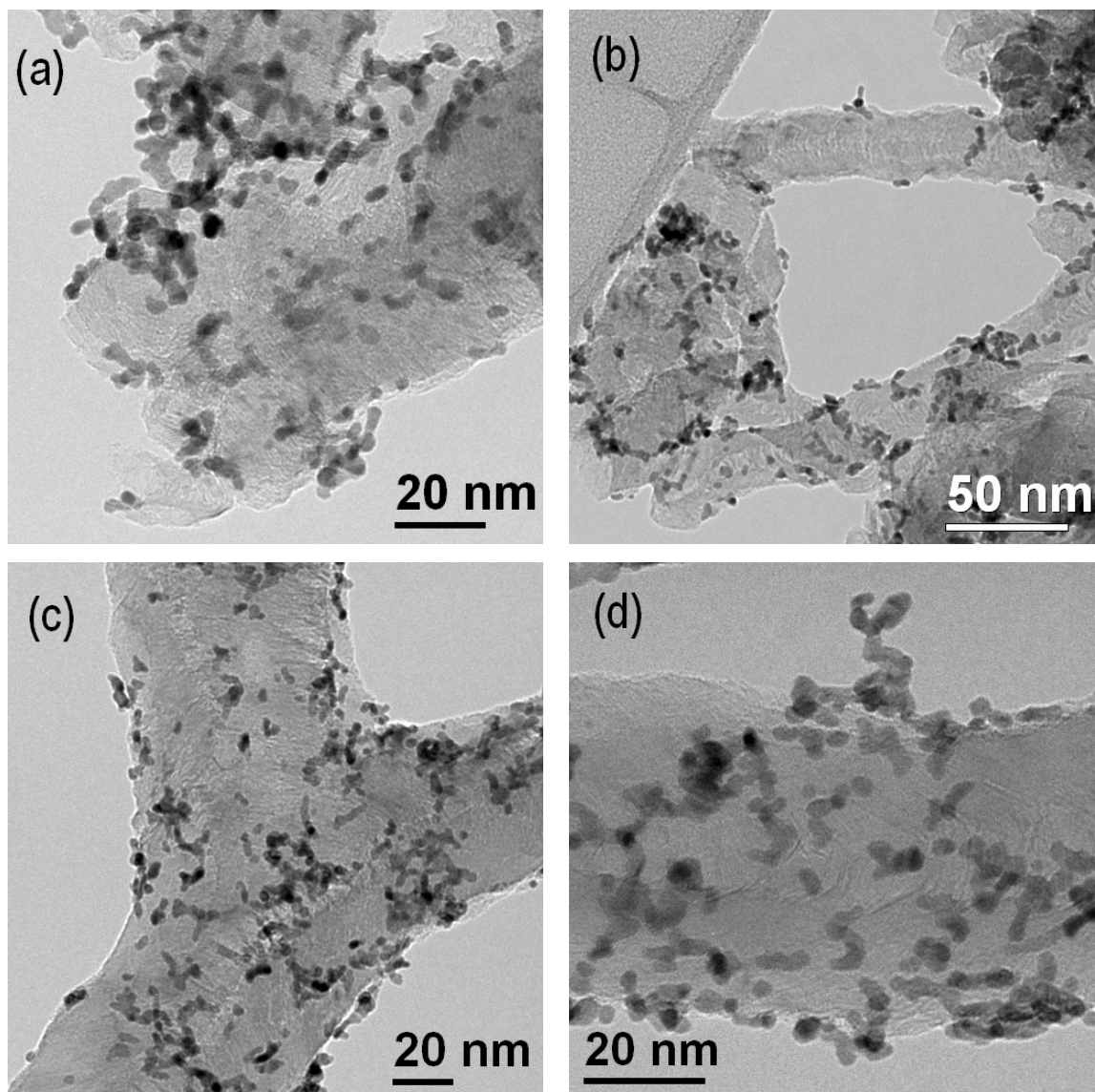


Figura V.7. Imágenes TEM de: (a) Pt/CNF550; (b) Pt/CNF600; (c) Pt/CNF650 y (d) Pt/CNF700 preparados por el método Mic-3.2.

Así pues es posible el control del crecimiento de los cristales metálicos de platino por debajo de 4 nm con un método de microemulsión, si bien la concentración no ha de ser elevada ($\sim 20\%$) para lograr una eficiente dispersión sobre el soporte. Las nanopartículas quedan así bien dispersas sobre las nanofibras de carbono, aunque se observa la formación de algunos agregados. Las técnicas de caracterización electroquímica de la *sección V.3* nos permitirán analizar el grado en que dichas nanopartículas están expuestas al medio electroquímico.

V.2.2. Electrocatalizadores de platino-rutenio soportado en nanofibras de carbono

La aleación de platino y rutenio es conocida desde hace años como la composición binaria con mayor actividad catalítica hacia la oxidación de alcoholes y la mayor tolerancia hacia la presencia de monóxido de carbono [Gasteiger, 1994; Aricò, 2001 y 2002]. Aunque es todavía objeto de cierta controversia, se ha encontrado que la cantidad óptima de Ru en la aleación PtRu es de un 50% atómico, debido a la sinergia lograda al maximizar el producto de la constante cinética intrínseca (k) y el recubrimiento de grupos hidroxilo (θ_{OH}), asumiendo que la reacción entre CO_{ads} y OH_{ads} es la etapa limitante de la velocidad de reacción [Aricò, 2009^a]. Recientemente García y cols. [García, 2007] ensayaron electrocatalizadores de PtRu/C con distintos tamaños de cristal (1,6-2,6 nm) y observaron un tamaño óptimo en cuanto a actividad catalítica para cristales de 2,2 nm.

A partir de los resultados y experiencia obtenidos en la síntesis y caracterización de los catalizadores de platino, se sintetizaron catalizadores de platino y rutenio, al 50% atómico, soportados en nanofibras de carbono, mediante microemulsión de tres componentes (tabla V.5). El objetivo principal es el estudio de la influencia de las propiedades de nanofibras de carbono diferentes sobre las características del catalizador, así como sobre la actividad catalítica.

Tabla V.5. Catalizadores de PtRu/CNF preparados por microemulsión.
Concentración nominal Pt+Ru de 20%. Pt:Ru 1:1.

Soporte	Método	Concentración Pt+Ru (EDX)	Relación Pt:Ru (EDX)
		% peso	% atómico
CNF550	Mic-3.2	22	45:55
CNF600	Mic-3.2	18	46:54
CNF650	Mic-3.2	21	43:57
CNF700	Mic-3.2	21	47:53
CNF750	Mic-3.2	23	46:54

La relación atómica entre Pt y Ru se mantiene muy cercana a 1:1, mientras que la carga total de metal es próxima al 20% nominal, al igual que los catalizadores de Pt/CNF obtenidos con este mismo método de síntesis.

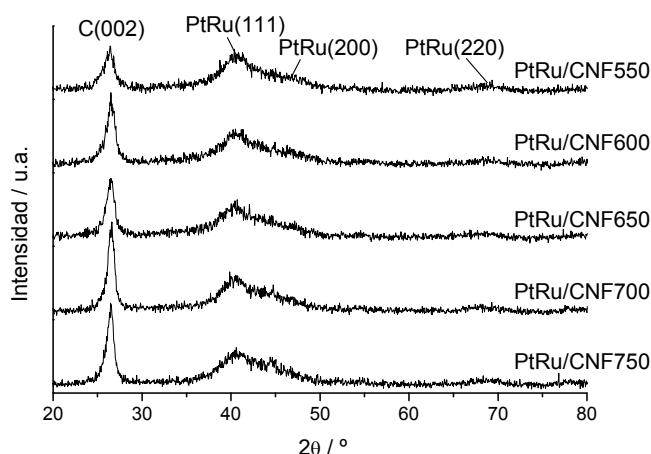


Figura V.8. Difractogramas de los catalizadores de PtRu al 20% soportados sobre nanofibras de carbono.

Mientras que la estructura cristalina del platino puro es cúbica centrada en las caras (fcc), la del rutenio es hexagonal compacta (hcp). Para fracciones atómicas de Ru de hasta un 70%, Pt y Ru forman una solución sólida con los átomos de Ru reemplazando a átomos de Pt en su estructura fcc [Antolini, 2001]. El parámetro de red disminuye así desde 0,3923 nm (Pt puro) hasta 0,383 nm (Pt 32,5%at. y Ru 67,5%at.), si bien cuando se encuentran soportados, estos parámetros pueden diferir ligeramente de los metales sin soportar (0,3916 nm para Pt/C). Cuando la cantidad de Ru supera el 70%, son los átomos de Pt los que sustituyen a átomos de Ru en una estructura hcp. Los difractogramas correspondientes a los catalizadores mencionados se representan en la [figura V.8](#).

Tabla V.6. Catalizadores de PtRu/CNF. Tamaño de cristal y composición de la aleación derivados de XRD.

Soporte	Método	Posición pico	Parámetro red	Tamaño cristal	X _{Pt} en la
		220			aleación PtRu
		2θ (°)	nm	nm	%
CNF550	Mic-3.2	68,24	0,3884	1,9	66
CNF600	Mic-3.2	68,57	0,3868	1,8	53
CNF650	Mic-3.2	68,08	0,3892	2,0	73
CNF700	Mic-3.2	68,27	0,3883	2,3	65
CNF750	Mic-3.2	68,57	0,3868	2,7	53

En nuestro caso se observa la estructura fcc correspondiente a la aleación entre platino y rutenio. En la [tabla V.6](#) se listan los parámetros estructurales extraídos de los análisis de difracción de rayos X ([figura V.8](#)) de los catalizadores de PtRu/CNF.

Los tamaños de cristal se sitúan en esta serie entre 1,9 y 2,7 nm, ligeramente inferiores a los obtenidos para el Pt con la misma metodología y soportes (3,1-3,5 nm). Esto es consecuencia de la contracción de la red cristalina provocada por la introducción de Ru en la red cúbica del Pt, ya que el radio atómico del Ru (0,133 nm) es ligeramente menor que el del Pt (0,139 nm). Esta contracción conlleva un desplazamiento de las reflexiones en los distintos picos derivados de la estructura cristalina de PtRu respecto a las observadas para Pt puro. En la [figura V.9](#) se ilustra este desplazamiento comparando los catalizadores Pt/CNF600 y PtRu/CNF600. Se detalla además, en el interior del gráfico, la reflexión del pico (220), alrededor de $2\theta = 67-68^\circ$. A partir de este desplazamiento se puede calcular la cantidad de platino en la aleación de PtRu (X_{Pt}) según la ley de Vegard, que para el sistema de PtRu/C, tiene la siguiente relación empírica [[Gasteiger, 1993](#); [Antolini, 2001](#); [García 2007](#)]:

$$a_{fcc} \text{ (nm)} = 0,38013 + 0,01249 X_{Pt} \quad (\text{ec. V.4.})$$

donde a_{fcc} es el parámetro de red calculado a partir de la reflexión (220).

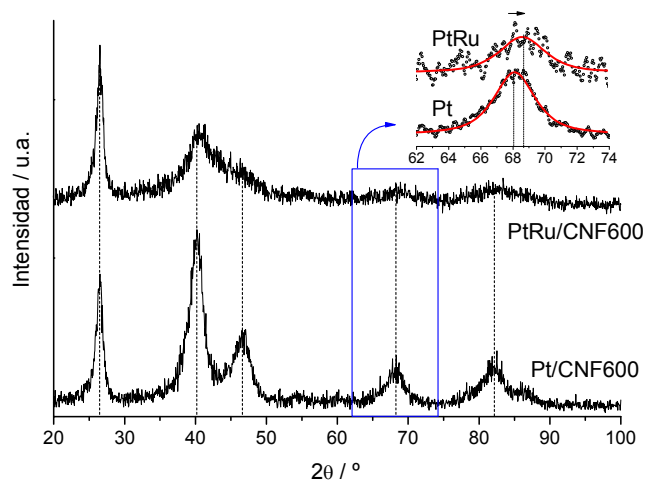


Figura V.9. Posición del pico 220 en los catalizadores Pt/CNF600 y PtRu/CNF600 preparados por microemulsión.

La cantidad de platino en la aleación se encuentra alrededor de 50-70%, pudiendo en algún caso ser ligeramente superior a la esperada del 50%, sin estar relacionada con las propiedades del soporte.

En la [figura V.10](#) se muestran algunas micrografías TEM representativas de los catalizadores de PtRu/CNF. Con un aspecto semejante a los catalizadores de Pt/CNF obtenidos con la misma metodología, las nanopartículas de PtRu se presentan bien dispersas sobre las nanofibras con tamaños alrededor de 2,0-2,5 nm. La distribución de tamaños es estrecha, lo cual es ventajoso para el análisis de la influencia del soporte que, en definitiva, es el objetivo principal de este estudio.

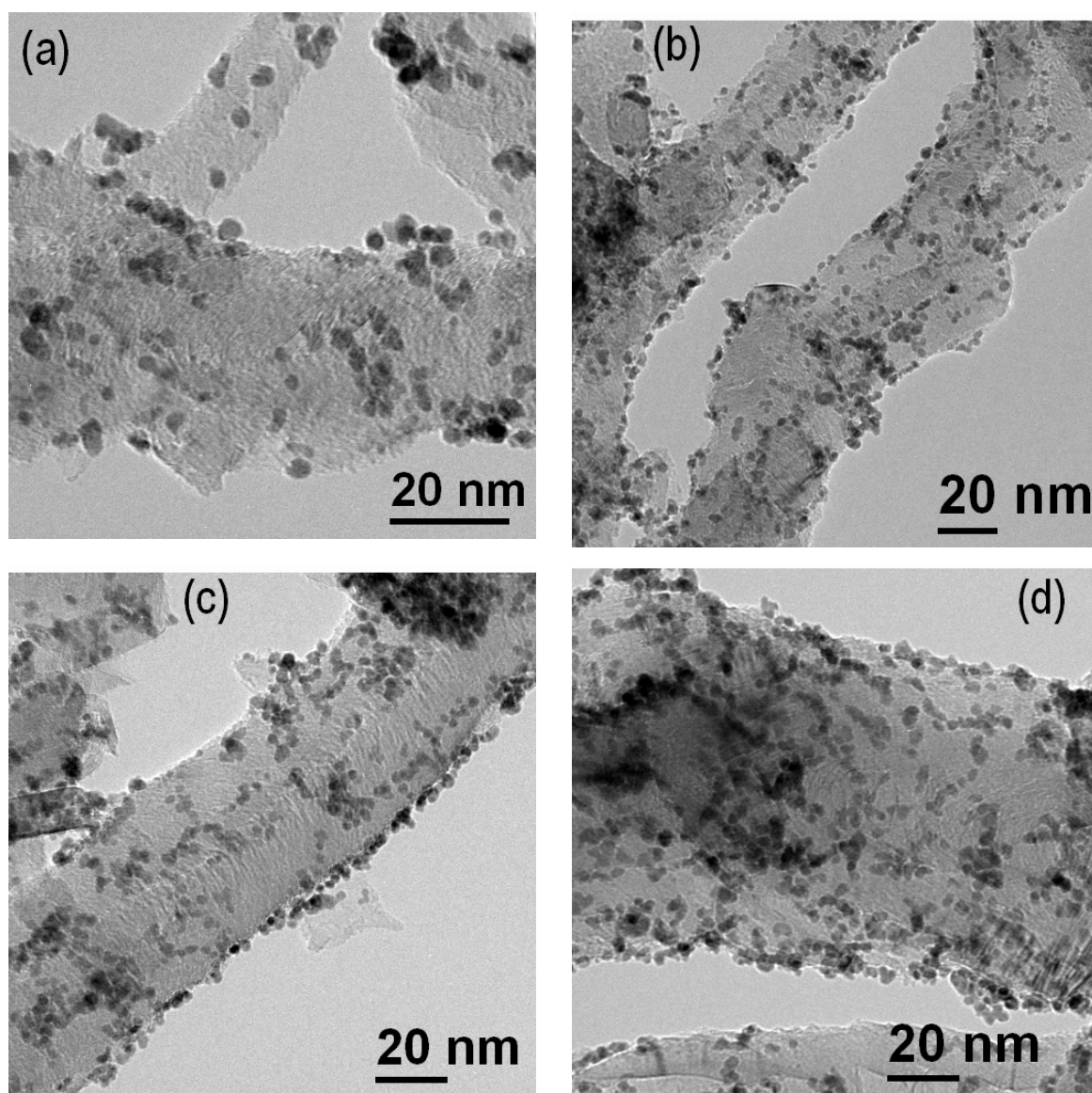


Figura V.10. Imágenes TEM de: (a) PtRu/CNF550; (b) PtRu/CNF600; (c) PtRu/CNF650 y (d) PtRu/CNF700 preparados por el método Mic-3.2.

Una segunda y última serie de catalizadores de PtRu/C comprende la utilización de nanofibras de carbono funcionalizadas ([tabla V.7](#)), en este caso, por dos de las metodologías descritas en esta tesis: con ácido nítrico concentrado y temperatura de ebullición (N), y con mezcla de ácidos nítrico y sulfúrico y temperatura ambiente (NS).

Ambos tratamientos dan lugar a cantidades netas de oxígeno en la superficie del carbono muy similares, de alrededor de 3%, 5% y 6% (en peso) para CNF700, CNF600 y CNF550 respectivamente.

La diferencia fundamental entre ambas metodologías es la variación en la naturaleza de los grupos oxigenados formados, como hemos visto en el *capítulo IV*, estando favorecidos los grupos carboxílicos (-COOH) y fenoles (-OH) en las etiquetadas como *N* y los grupos carbonilos (=CO) y lactonas (=C₂OOH) en las etiquetadas como *NS*.

Tabla V.7. Catalizadores de PtRu soportado sobre CNF funcionalizadas.
Concentración nominal Pt+Ru de 20%. Pt:Ru 1:1.

Soporte	Método	Concentración Pt+Ru (EDX)	Relación Pt:Ru (EDX)
		% peso	% atómico
CNF550-N	Mic-3.2	17	51:49
CNF600-N	Mic-3.2	24	52:48
CNF700-N	Mic-3.2	24	46:54
CNF550-NS	Mic-3.2	26	50:50
CNF600-NS	Mic-3.2	18	47:53
CNF700-NS	Mic-3.2	21	50:50

De nuevo se obtienen catalizadores con concentraciones cercanas al 20% total de metal, si bien es cierto que alguno de ellos ofreció una concentración ligeramente mayor (hasta 26%), con una relación atómica Pt:Ru muy cercana a 1:1 de nuevo.

Tabla V.8. Catalizadores de PtRu sobre CNF funcionalizadas.
Tamaño de cristal y composición de la aleación derivados de XRD.

Soporte	Método	Posición pico 220	Parámetro red	Tamaño cristal	Pt en la aleación PtRu
		2θ (°)	nm	nm	%
CNF550-N	Mic-3.2	68,76	0,3858	2,1	46
CNF600-N	Mic-3.2	68,91	0,3851	1,7	40
CNF700-N	Mic-3.2	68,54	0,3869	1,9	54
CNF550-NS	Mic-3.2	68,61	0,3866	2,6	52
CNF600-NS	Mic-3.2	68,14	0,3889	2,3	70
CNF700-NS	Mic-3.2	68,14	0,3889	2,1	70

Los resultados derivados de los análisis XRD (cuyos difractogramas no se muestran) se resumen en la [tabla V.8](#). Al igual que los catalizadores soportados en CNF sin tratar, los catalizadores de PtRu soportados en CNF funcionalizadas presentan tamaños de cristal metálico entre 1,7 nm y 2,6 nm. La cantidad relativa de platino en la aleación obtenida a partir del desplazamiento del pico (220) está entre un 40% y un 70%, no presentando una tendencia clara con las características del soporte.

V.2.3. Electrocatalizadores comerciales y electrocatalizadores soportados en materiales de carbono comerciales

La amplia variedad de condiciones utilizadas en la literatura científica para la determinación de la actividad electrocatalítica hace francamente difícil la comparación de resultados obtenidos en trabajos diferentes [[Parsons, 1988](#)]. Con objeto de poder comparar los catalizadores sintetizados en esta tesis con algún material de referencia se siguieron dos estrategias. La primera fue la utilización de electrocatalizadores comerciales de la compañía E-Tek Inc., recientemente adquirida por BASF, al 20% de metal, tanto de Pt/C como de PtRu/C (1:1). Este tipo de catalizadores utilizan como soporte el negro de carbono Vulcan XC-72R.

Además de los catalizadores comerciales E-Tek, se sintetizaron electrocatalizadores partiendo de soportes comerciales y siguiendo los mismos métodos de síntesis descritos con anterioridad para las nanofibras de carbono.

Por un lado, se utilizó un negro de carbono utilizado generalmente para la síntesis de catalizadores para pilas de combustible, comercializado por la compañía Cabot, y de nombre Vulcan XC-72R.

Por otro lado, se emplearon unas nanofibras de carbono cedidas por la compañía Grupo Antolín Ingeniería S.A., a fin de analizar un material de referencia de similares características. Algunas de las propiedades de los soportes comerciales (Vulcan y Antolín) utilizados en este trabajo se resumen brevemente en la [tabla V.9](#).

El negro de carbono Vulcan sigue siendo el soporte preferido para los electrocatalizadores de pilas de combustible debido a su buen compromiso entre propiedades, presentando una elevada conductividad eléctrica y una textura principalmente mesoporosa con un área superficial suficientemente elevada.

Tabla V.9. Resumen de propiedades de los soportes "referencia" Vulcan y Antolín.

Propiedad	Unidades	Vulcan	Antolín
Tipo	-	Negro de carbono	Nanofibra de carbono
Morfología	-	Globular	Filamentosa tubular
Tamaño unidad elemental	nm	20-70 (esferoides)	20-80 (fibras huecas)
Tamaño cristal carbono L_c	nm	2	9
Tamaño cristal carbono L_a	nm	3	5
Distancia basal $c/2$	nm	0,357	0,338
Densidad real	g/cm ³	1,88	2,16
Densidad de grano	g/cm ³	1,07	1,08
Densidad aparente a 0,5 MPa	g/cm ³	0,32	0,31
Densidad aparente a 30 MPa	g/cm ³	0,71	1,00
Área B.E.T.	m ² /g	210	150
Volumen poro	cm ³ /g	0,40	0,46
Tamaño de poro	nm	10	10
% área microporo	%	11	0
% volumen microporo	%	2	0
Conductividad eléctrica a 1MPa	S/m	332	63
Conductividad eléctrica a 10MPa	S/m	894	263
Conductividad eléctrica a 30MPa	S/m	1440	527

Si comparamos el Vulcan con las nanofibras estudiadas en esta tesis podemos destacar las siguientes características:

- El grado de ordenamiento cristalino es mucho mayor en las nanofibras de carbono ($L_c = 6-10$ nm; $L_a = 2-5$ nm; $c/2 = 0,34$ nm) que en el Vulcan.
- El Vulcan es un material poroso con una densidad aparente baja en comparación con la de las nanofibras de carbono (0,55-1,30 g/cm³).
- La conductividad eléctrica es superior en las nanofibras de carbono sintetizadas a temperaturas por encima de 650°C.
- El Vulcan presenta mayor área superficial (15%-130% mayor) que cualquiera de las nanofibras de carbono (90-185 m²/g).
- Para obtener un volumen de poro mayor que el del Vulcan, las nanofibras han de ser sintetizadas a elevada velocidad espacial o bajas temperaturas.

En resumen, las nanofibras de carbono sintéticas de la presente tesis mejoran al soporte comercial Vulcan en el grado de cristalinidad del carbono y en la nula contribución de microporos a la estructura porosa. Es posible obtener nanofibras de carbono con mayor conductividad eléctrica que el Vulcan a costa de otras propiedades como el área superficial o el volumen de poro.

Las nanofibras comerciales del grupo Antolín presentan un alto grado de ordenamiento cristalino del carbono, si bien su estructura difiere de las nanofibras estudiadas en esta tesis en que son claramente tubulares con un espacio hueco mucho mayor. En cambio, a pesar de su alto grado de cristalinidad, la conductividad eléctrica de las mismas es relativamente baja, con valores del orden de las nanofibras de carbono menos conductoras, muy probablemente debido a ese elevado volumen hueco. La distribución de diámetros es mucho más ancha pudiendo observarse tamaños desde 20 nm a 80 nm en una misma muestra.

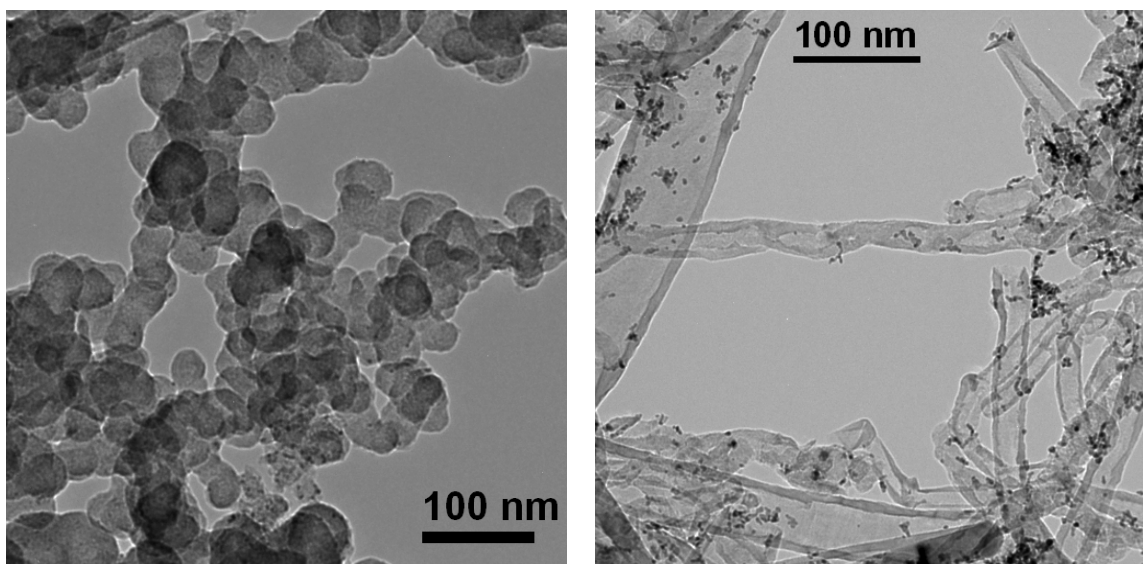


Figura V.11. Imágenes TEM de Vulcan (izda) y nanofibras de carbono Antolín (dcha) con nanopartículas metálicas soportadas.

La [figura V.11](#) muestra dos imágenes TEM representativas de los dos materiales de carbono escogidos como soportes de referencia. El negro de carbono Vulcan está formado por la agregación de esferoides de carbono. En imágenes con mayor resolución (no mostradas) se puede ver cómo los planos basales quedan hacia la superficie, a modo de capas de cebolla. En cuanto a las nanofibras de carbono comerciales, la estructura de grafenos es de tipo inclinado (o *herringbone*), mostrando un gran hueco en su interior.

En las [tablas V.10 y V.11](#) se resumen las características de los catalizadores soportados sobre Vulcan y CNF Antolín siguiendo los métodos utilizados para las nanofibras de carbono de esta tesis.

Tabla V.10. Catalizadores de Pt/C Y PtRu/C soportados sobre Vulcan y CNF Antolín.

Metal	Soporte	Método	Concentración de metal (EDX)	Relación Pt:Ru (EDX)
			% peso (% nominal)	% atómico
Pt	Vulcan-NS	Imp-BS	30 (40)	-
Pt	Vulcan	Mic-4	16 (40)	-
Pt	Vulcan	Mic-3.1	29 (40)	-
Pt	Vulcan	Mic-3.2	18 (20)	-
Pt	Antolín	Mic-3.2	17 (20)	-
PtRu	Vulcan	Mic-3.2	19 (20)	46:54
PtRu	Antolín	Mic-3.2	19 (20)	48:52

En primer lugar, obsérvese que únicamente los catalizadores con una concentración nominal del 20% dan lugar a elevados rendimientos en la deposición de metal, mientras que los del 40% se quedan en una concentración entre 16% y 30%. Al igual que ocurre con las nanofibras de carbono, la relación atómica Pt:Ru se mantiene próxima a 1:1. En la [tabla V.11](#) se resumen los cálculos derivados de los análisis XRD. Los catalizadores de Pt presentan pequeños tamaños de cristal, entre 3,0 nm y 4,7 nm, incluso con el método de impregnación, mientras que los catalizadores de PtRu presentan tamaños de cristal alrededor de 2 nm, donde la cantidad de platino en la aleación metálica es de un 50%.

Tabla V.11. Catalizadores de Pt/C y PtRu/C soportados sobre Vulcan y CNF Antolín. Tamaño de cristal y composición de la aleación derivados de XRD.

Soporte	Metal	Método	Posición pico 220	Parámetro red	Tamaño cristal	Pt en la aleación PtRu
			2 θ (°)	nm	nm	%
Vulcan	Pt	Imp-BS	67,86	0,390	4,7	-
Vulcan	Pt	Mic-4	67,81	0,391	3,4	-
Vulcan	Pt	Mic-3.1	67,72	0,391	4,1	-
Vulcan	Pt	Mic-3.2	67,78	0,391	3,0	-
Antolín	Pt	Mic-3.2	68,02	0,390	3,1	-
Vulcan	PtRu	Mic-3.2	68,64	0,3864	2,2	50
Antolín	PtRu	Mic-3.2	68,65	0,3864	2,1	50

Las figuras V.12 y V.13 muestran algunas imágenes TEM representativas de los catalizadores soportados sobre negro de carbono Vulcan y nanofibra de carbono Antolín, respectivamente.

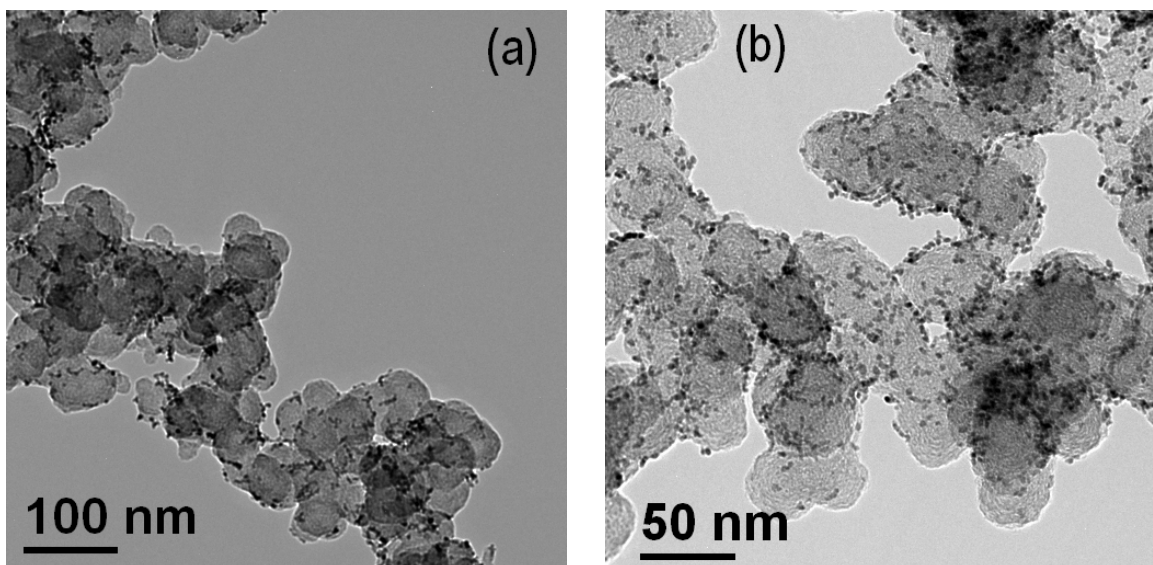


Figura V.12. Imágenes TEM de (a) Pt/Vulcan, (b) PtRu/Vulcan.

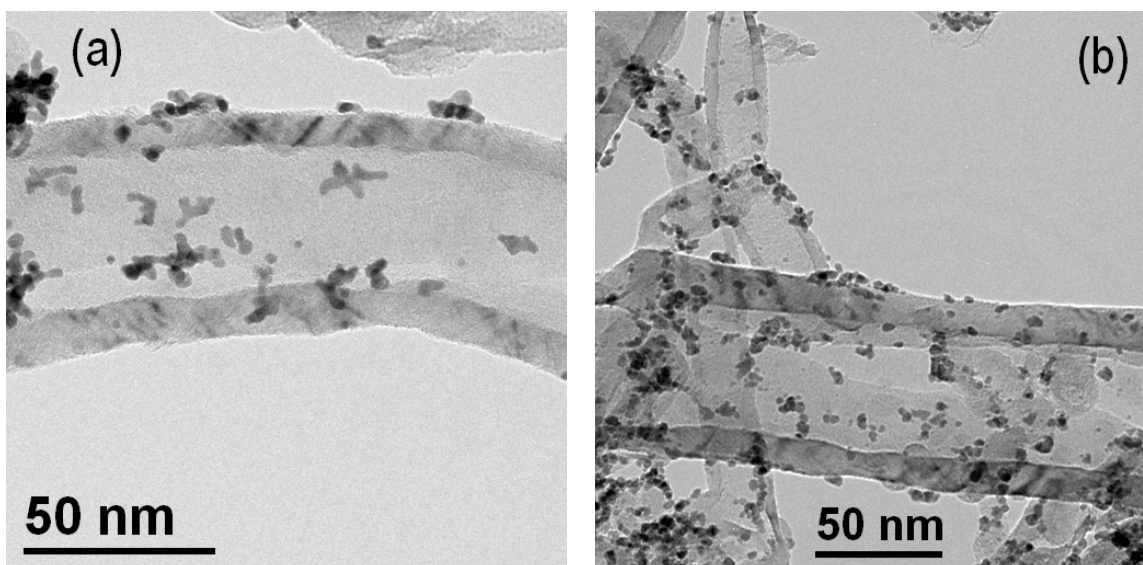


Figura V.13. Imágenes TEM de (a) Pt/Antolin (b) PtRu/Antolin.

El tamaño de partícula se encuentra en los cuatro casos dentro de los intervalos determinados por XRD para el tamaño de cristal, si bien la distribución de las nanopartículas sobre el soporte es más homogénea en el caso del Vulcan. Estos catalizadores servirán así de soportes de referencia en la comparación de la actividad catalítica de los catalizadores sintetizados sobre las CNF de la presente tesis.

V.3. CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA DE LOS ELECTROCATALIZADORES

La caracterización electroquímica se llevó a cabo en una celda convencional de tres electrodos. El electrodo de trabajo consistió en un disco de carbón vítreo (GCWE) de 7 mm de diámetro, sobre el que se deposita la cantidad deseada de tinta (catalizador, Nafion[®] y dispersante) de modo que la cantidad de metal es de 0,10 mg/cm² ó 0,15 mg/cm², con un contenido conocido de ionómero (Nafion[®]) de 45-50%. Los detalles experimentales han sido ya descritos en el *capítulo II* de esta tesis. Se optimizaron la carga de metal en el electrodo y la cantidad relativa de Nafion[®], dado que ambas variables influyen sobre las medidas electroquímicas [Lee, 1998; Pozio, 2002; Jiang, 2005; Sarma, 2009]. A modo de ejemplo la *figura V.14* muestra cómo ambas influyen sobre el cálculo del área superficial electroquímica (ECSA).

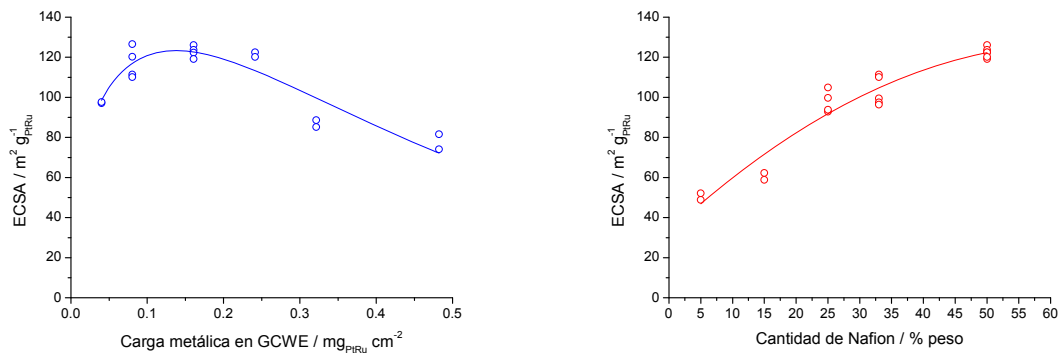


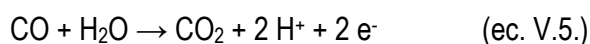
Figura V.14. Efecto de la carga metálica y de la cantidad de Nafion[®] sobre el área superficial electroquímica (ECSA) para un catalizador de PtRu/Vulcan.

Debemos tener en cuenta que el error experimental se encuentra entre un 5% y un 10%, cuyo origen lo encontramos principalmente en la preparación de la tinta (cuantificación del catalizador con precisión de $\pm 0,1$ mg y dispersión del catalizador en la misma). A continuación se analizarán las actividades catalíticas en las reacciones de oxidación de monóxido de carbono, de metanol y de etanol con los diferentes catalizadores descritos hasta el momento, intentando relacionarlas con sus propiedades físico-químicas.

V.3.1. Oxidación de monóxido de carbono

El estudio de la reacción de oxidación electroquímica de monóxido de carbono resulta de especial interés en el campo de las pilas de combustible de electrolito polimérico.

Es una técnica utilizada habitualmente en la determinación del área superficial electroquímica (ECSA) de un electrodo y ofrece información sobre la actividad del catalizador hacia la oxidación de CO y sobre su estructura superficial [Green, 2002^a y 2002^b; Dinh, 2000; Leger, 1984; Chang, 1990]. Como se ha indicado anteriormente, el CO resulta un veneno para el platino en ánodos alimentados con hidrógeno. En ánodos alimentados con alcoholes, la oxidación de CO a CO₂ suele constituir la etapa limitante de la velocidad. La oxidación electroquímica de CO a CO₂ en medio acuoso ácido sigue la siguiente reacción:



En la figura V.15 se muestran las formas típicas de la voltamperometría cíclica de catalizadores comerciales (E-Tek) de Pt/C y PtRu/C en un ensayo de stripping de CO. Este tipo de ensayo consiste en una primera etapa de adsorción de CO a un potencial dado (generalmente 0,20 V vs. RHE), seguido de la eliminación del CO disuelto por burbujeo de un gas inerte (N₂). Finalmente tiene lugar el estudio voltamperométrico que consiste en un ciclado de potencial partiendo del potencial de adsorción de CO (0,2 V vs. RHE) en sentido anódico hasta 0,85 V vs. RHE (PtRu/C) ó 1,10 V vs. RHE (Pt/C) y luego en sentido catódico hasta 0,05 V vs. RHE, hasta completar un mínimo de dos ciclos, donde el segundo se corresponde con el voltamperograma del electrolito base.

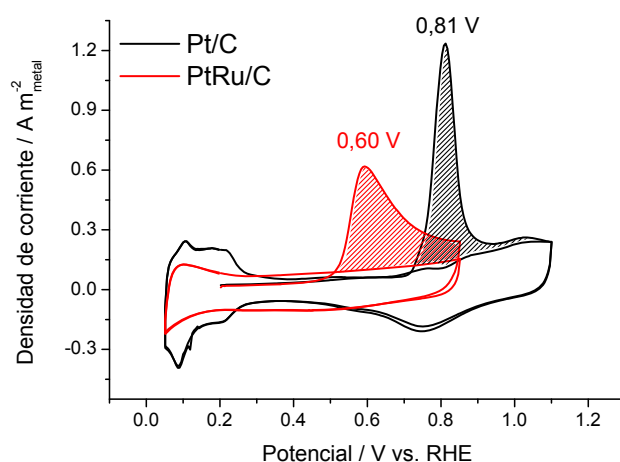


Figura V.15. Oxidación de CO en electrocatalizadores comerciales (E-TEK) de (a) Pt/C y (b) PtRu/C. 25°C, velocidad de barrido de 20 mV/s y electrolito 0,5M H₂SO₄.

El área sombreada se corresponde con la oxidación de una monocapa de monóxido de carbono, para la cual son necesarios 4,2 culombios por cada m² de área de metal en el caso de adsorción lineal de CO (Pt-CO), considerando una densidad atómica superficial de 1,3·10¹⁹ átomos/m². En cambio puede suceder también una adsorción puente del CO si una molécula ocupa dos átomos metálicos (2Pt-CO), con lo que la carga necesaria para oxidar 1 m² de metal se reduce a la mitad. En general, el tipo de adsorción más común es la lineal cuando el CO ha sido adsorbido a potenciales cercanos a 0 V vs. RHE y el recubrimiento es del 100% ($\theta_{CO} = 1$), como es nuestro caso. De este modo podemos calcular la denominada área superficial electroquímica o electroactiva (ECSA) como:

$$ECSA(m^2/g) = \frac{Q_{CO}(C)}{4,2(C/m^2)w(g_M)} \quad (\text{ec. V.6.})$$

Donde Q_{CO} es la carga calculada bajo el área del pico de oxidación de CO y w es la cantidad de metal (Pt ó PtRu en nuestro caso) utilizada para la caracterización (30-60 µg). Es necesario hacer notar aquí que la [figura V.15](#) muestra los valores de densidad de corriente (o corriente específica), esto es, la corriente dividida por el área electroactiva de metal (m²), lo que nos permite comparar la posición y forma de los picos de oxidación de CO para catalizadores con ECSAs muy distintas, estrategia que se adoptará de aquí en adelante.

V.3.1.1. Catalizadores de Pt/CNF

En primer lugar resulta interesante analizar el efecto del método de síntesis en la oxidación (o *stripping*) de CO. Un mismo método de síntesis puede resultar más o menos apropiado en función de las características del soporte y de las propiedades del catalizador que se espere encontrar.

En la [figura V.16](#) se representan los voltamperogramas correspondientes al *stripping* de CO de catalizadores de platino soportado sobre CNF700 (o CNF700-NS) mediante distintos métodos de impregnación y de microemulsión, además del correspondiente al catalizador comercial de Pt/C (E-Tek).

Tomando como referencia el catalizador comercial, la oxidación de CO ocurre en un único pico a un potencial de 0,81 V vs. RHE. El potencial al que tiene lugar la oxidación

de la monocapa de CO es un buen indicativo de la energía asociada a su oxidación, siendo necesaria una menor energía cuanto más bajo es dicho potencial (ecuación de Nernst), o lo que es lo mismo, se puede decir que el catalizador es más tolerante al CO dado que es menor la energía necesaria para su oxidación.

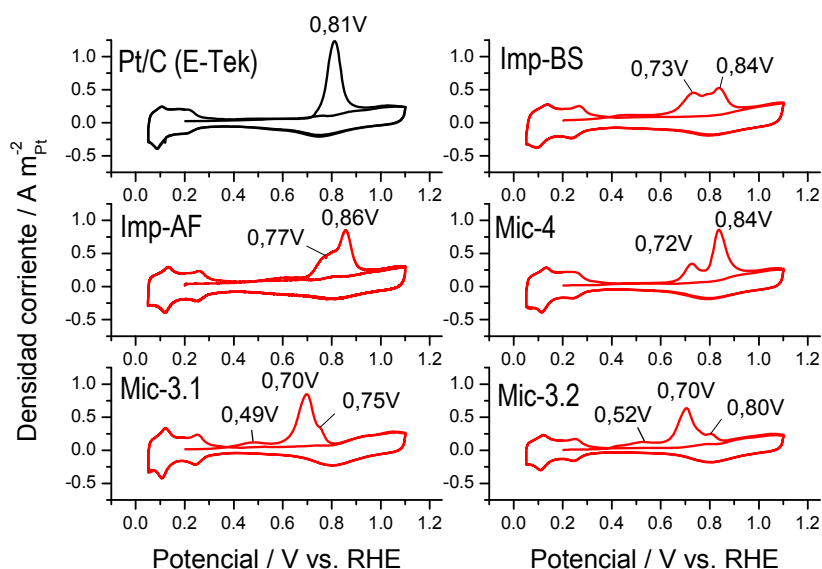


Figura V.16. Oxidación de CO en electrocatalizadores de Pt/CNF700NS (impregnación) y Pt/CNF700 (microemulsión) sintetizados mediante distintos métodos. Comparación con catalizador comercial Pt/C (E-TEK). $v = 20 \text{ mV/s}$. $25 \text{ }^\circ\text{C}$. $\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ } 0,5\text{M}$.

Los catalizadores soportados sobre CNF700 muestran, en líneas generales, dos picos de oxidación de CO, cuyos máximos se sitúan alrededor de 0,70-0,77 V para el primero y alrededor de 0,75-0,86 V para el segundo. Además cabe mencionar la presencia de un pequeño pico (contribución de ca. 25%) a un potencial de alrededor de 0,50 V. El potencial de corriente máxima, el potencial de inicio de oxidación y la contribución relativa de cada uno de estos picos dependen fuertemente del método de síntesis utilizado, como se puede observar. Generalmente estas diferencias se atribuyen a los diferentes ordenamientos atómicos posibles en la superficie del platino, derivado de la morfología de las nanopartículas [Feliu, 1990]. Para una mayor profundización en el estudio de la naturaleza de estos picos y el mecanismo de reacción, sería necesaria la aplicación de técnicas electroquímicas, como la espectroscopía infrarroja, acoplada a una celda electroquímica [García, 2006], la espectroscopía de masas diferencial electroquímica [Planes, 2007] o utilizar reacciones específicas para caracterizar la estructura superficial del electrodo [Rodríguez, 2005]. En este sentido se puede decir que los catalizadores sintetizados por el método de microemulsión de tres componentes son los más adecuados

para la oxidación de CO, ya que presentan un pico mayoritario a un potencial bajo de 0,70 V vs RHE.

Los cálculos del área superficial electroquímica (ECSA) de los catalizadores de Pt/CNF700, sin embargo, no mostraron una clara variación con el tipo de método de síntesis utilizado, situándose en valores entre 29 y 37 $\text{m}^2/\text{g}_{\text{Pt}}$. Estos valores se encuentran sustancialmente por debajo del catalizador comercial 20% Pt/C (E-Tek) con 87 $\text{m}^2/\text{g}_{\text{Pt}}$, valor que coincide con los encontrados en literatura para este mismo catalizador [Gloaguen, 1994; Tamizhmani, 1996]. Esto quiere decir que, a priori, los catalizadores soportados sobre CNF700 serán entre dos y tres veces menos activos electrocatalíticamente que el catalizador comercial Pt/C (E-Tek) para la misma cantidad de metal.

Los voltamperogramas correspondientes a la oxidación de CO de los catalizadores obtenidos por impregnación se muestran en la [figura V.17](#).

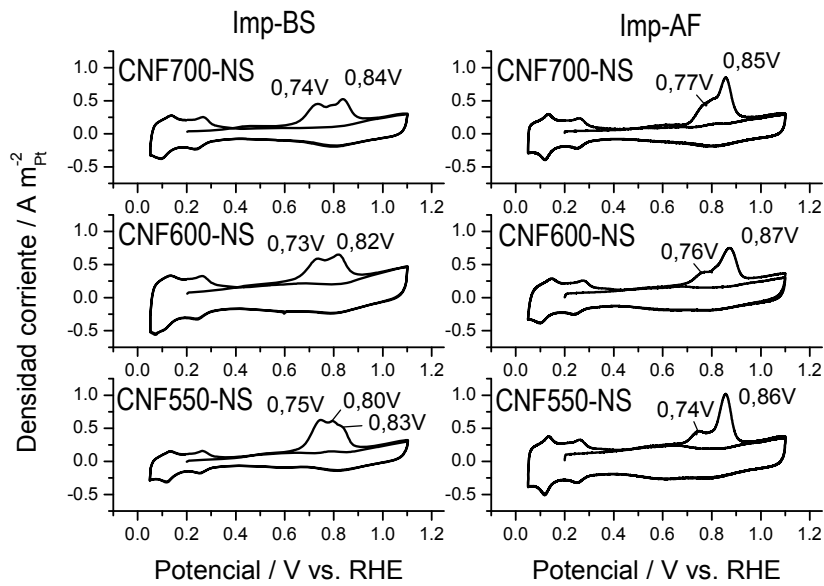


Figura V.17. Oxidación de CO en electrocatalizadores de Pt/CNF sintetizados mediante impregnación. Efecto de las propiedades del soporte. $v = 20 \text{ mV/s}$. $25 \text{ }^\circ\text{C}$. $\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ 0,5M}$.

En primer lugar, la carga involucrada en la contribución de la oxidación de CO a menor potencial es mayor en los catalizadores obtenidos por reducción con borohidruro de sodio, en los que aproximadamente el 60% del CO se oxida a un potencial alrededor de 0,73-0,74 V vs. RHE, que en los reducidos con ácido fórmico, en los que sólo un 40% del CO se oxida a esos mismos valores de potencial. Resulta sorprendente que el soporte carbonoso no tiene ninguna influencia significativa en la oxidación de CO. Por tanto, en

términos de actividad hacia la oxidación de CO el método de impregnación y reducción con NaBH_4 resulta mejor que el de reducción con HCOOH .

En lo que respecta al ECSA, no se observa una dependencia de los valores obtenidos con las propiedades de los soportes, teniéndose valores entre $20 \text{ m}^2/\text{g}_{\text{Pt}}$ y $37 \text{ m}^2/\text{g}_{\text{Pt}}$, y siendo el más alto el correspondiente al catalizador Pt/CNF700-NS obtenido por reducción con borohidruro de sodio.

En la [figura V.18](#) están representados los voltamperogramas correspondientes a la oxidación de CO en catalizadores de Pt/C obtenidos mediante microemulsión de cuatro componentes.

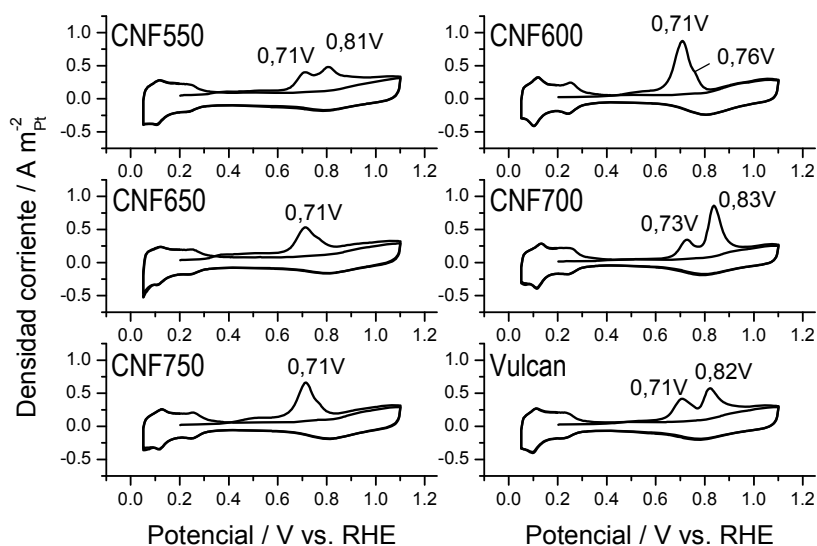


Figura V.18. Oxidación de CO en electrocatalizadores de Pt/CNF sintetizados mediante microemulsión (Mic-4). Efecto de las propiedades del soporte. $v = 20 \text{ mV/s}$. $25 \text{ }^\circ\text{C}$. H_2SO_4 $0,5\text{M}$.

Se pueden distinguir dos picos de oxidación en la mayoría de los catalizadores, más o menos definidos, salvo para los soportados sobre CNF650 y CNF750, que presentan un único pico a $0,71 \text{ V vs. RHE}$, por lo que resultan catalizadores más tolerantes al CO. Parece claro que el soporte tiene alguna influencia sobre la capacidad del platino para oxidar CO, sin embargo no es fácil establecer cual es dicho efecto puesto que no varía de acuerdo a la variación de propiedades de las CNF.

En la [figura V.19](#) se muestran los voltamperogramas correspondientes al *stripping* de CO algunos de los catalizadores obtenidos por el método de microemulsión de tres componentes. Se representan asimismo los catalizadores soportados sobre nanofibras de

carbono funcionalizadas. En primer lugar se observa la aparición de un pico mayoritario alrededor de 0,70 V vs. RHE para Pt/CNF550 y Pt/CNF700, en contraste con los mismos catalizadores obtenidos con el protocolo de cuatro componentes que presentan dos picos (figura V.18) a mayores valores de potencial. Además se presenta de nuevo la aparición de un pequeño pico a un potencial alrededor de 0,50 V vs. RHE. En cuanto a la funcionalización del soporte, en este caso no se observa ningún efecto significativo sobre la posición del pico de oxidación de CO para ninguno de los dos soportes analizados.

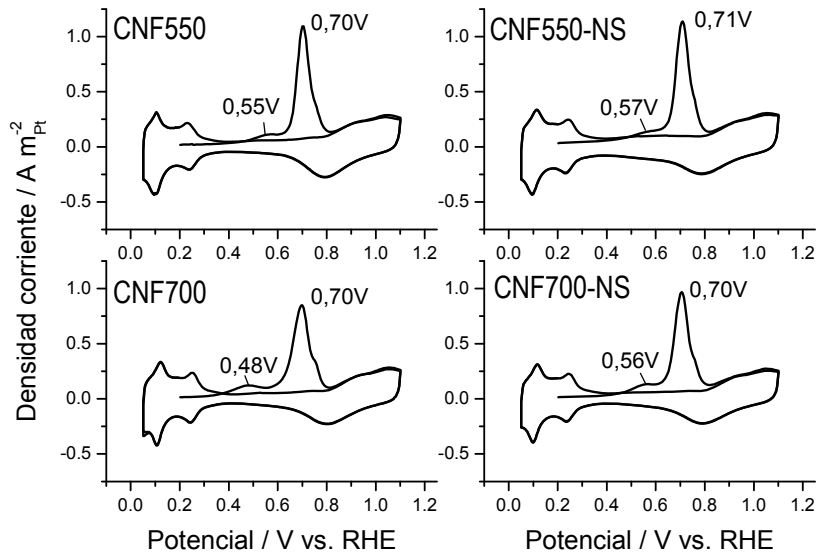


Figura V.19. Oxidación de CO en electrocatalizadores de Pt/CNF sintetizados mediante microemulsión (Mic-3.1). Efecto de la funcionalización del soporte. $v = 20 \text{ mV/s}$. $25 \text{ }^\circ\text{C}$. $\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ 0,5M}$.

A modo de resumen se puede decir que la oxidación de monóxido de carbono es función del método de síntesis utilizado y no tanto de las propiedades del soporte, siendo preferibles los métodos de microemulsión a los de impregnación por la disminución del potencial necesario para la oxidación del mismo.

En lo que respecta al área superficial electroquímica, o ECSA, la figura V.20 muestra los valores obtenidos para los diferentes catalizadores analizados hasta ahora. El método de síntesis que dio lugar a los mayores valores de ECSA en un intervalo amplio de áreas superficiales del soporte fue el de microemulsión de tres componentes, con valores entre $30 \text{ m}^2/\text{g}_{\text{Pt}}$ y $50 \text{ m}^2/\text{g}_{\text{Pt}}$, si bien los soportados sobre CNF750 presentaron una drástica caída de ECSA independientemente del método de síntesis.

Con el método Mic-3.2 se observa que, conforme aumenta el área superficial del soporte, aumenta el ECSA, resultado de una mejor dispersión de las nanopartículas sobre el

carbono, hasta un determinado valor (Pt/CNF600) a partir del cual el ECSA disminuye para un área superficial del soporte mayor. Presumiblemente no es sólo necesaria una adecuada área superficial del carbono sino también una adecuada estructura superficial, que influye en la interacción metal-soporte.

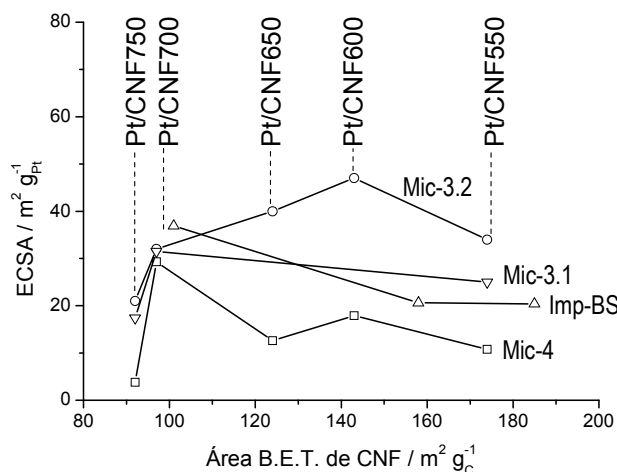


Figura V.20. Área superficial electroquímica a partir de los análisis de *stripping* de CO para catalizadores de Pt/CNF.

V.3.1.2. Catalizadores de PtRu/CNF

En la [figura V.21](#) se representan los voltamperogramas correspondientes a la oxidación de CO en los catalizadores de PtRu/CNF sintetizados por microemulsión, además del catalizador de PtRu/C comercial (E-Tek). Como era de esperar, el pico de oxidación de CO aparece a potenciales notablemente más negativos en los catalizadores de PtRu/C (0,60-0,65 V vs. RHE) que en los catalizadores de Pt/C (ca. 0,70 V vs. RHE) [[Watanabe, 1975](#); [Solla-Gullón, 2004](#)].

La forma de los picos es muy semejante en todos los catalizadores, pudiendo ser ligeramente más anchos en algún caso, si bien las diferencias entre ellos son mínimas. El máximo se sitúa a potenciales entre 0,59 y 0,65 V vs. RHE, unos 60 mV menor al utilizar CNF750 (de mayor orden estructural) que al utilizar CNF600 (menor orden estructural). Esto indica que, en términos de tolerancia al monóxido de carbono, es preferible utilizar una CNF de elevado orden estructural (obtenida a alta temperatura) que una CNF con una mayor densidad de defectos. Aún así, las diferencias son pequeñas entre ellos, con valores similares al catalizador comercial (E-Tek) y a los catalizadores soportados sobre los materiales de carbono comerciales (Vulcan y Antolín).

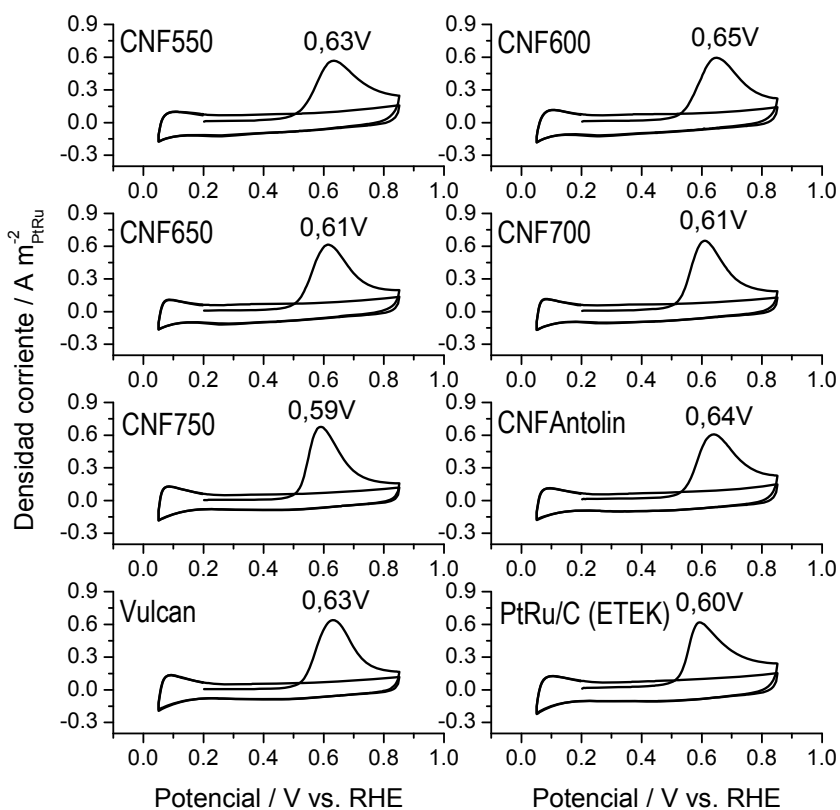


Figura V.21. Oxidación de CO en electrocatalizadores de PtRu/CNF y Pt/C sintetizados mediante microemulsión (Mic-3.2). Efecto de las propiedades del soporte. $v = 20 \text{ mV/s}$. $25 \text{ }^\circ\text{C}$. $\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ 0,5M}$.

En cambio, en cuanto al ECSA sí se observaron cambios importantes en función del soporte utilizado, como se representa en la [figura V.22](#).

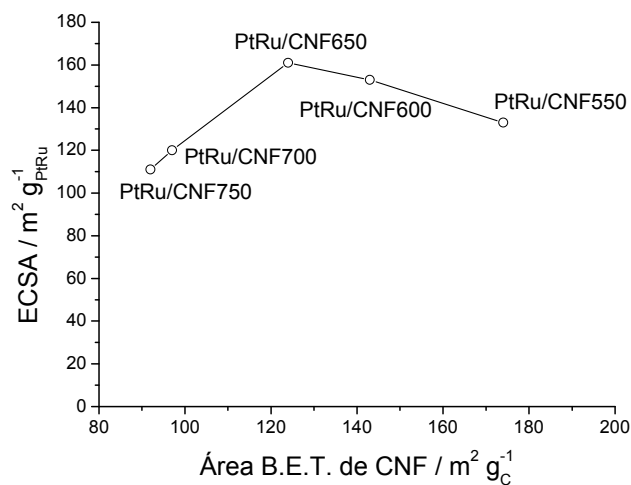


Figura V.22. Efecto del área superficial del soporte sobre el área electroquímica (ECSA) en catalizadores de PtRu/CNF preparados por microemulsión.

Como cabía esperar, un aumento del área específica del soporte conlleva una mejor dispersión de las nanopartículas en su superficie, con lo que el ECSA aumenta de $110 \text{ m}^2/\text{g}_{\text{PtRu}}$ a $160 \text{ m}^2/\text{g}_{\text{PtRu}}$ al incrementar el área del soporte de $92 \text{ m}^2/\text{g}_C$ a $124 \text{ m}^2/\text{g}_C$. En cambio, un mayor aumento del área del soporte no sólo no conlleva un aumento del ECSA sino que disminuye hasta $130 \text{ m}^2/\text{g}_{\text{PtRu}}$ para la CNF con mayor área superficial. Presumiblemente, para una buena distribución de la fase activa, no es sólo necesaria un área suficientemente alta, sino también una fuerte interacción entre las partículas metálicas y el soporte, la cual puede estar relacionada directamente con el grado de ordenamiento del carbono. De este modo, una alta ECSA se logra en una situación de compromiso entre ambas características del soporte, en este caso, CNF650.

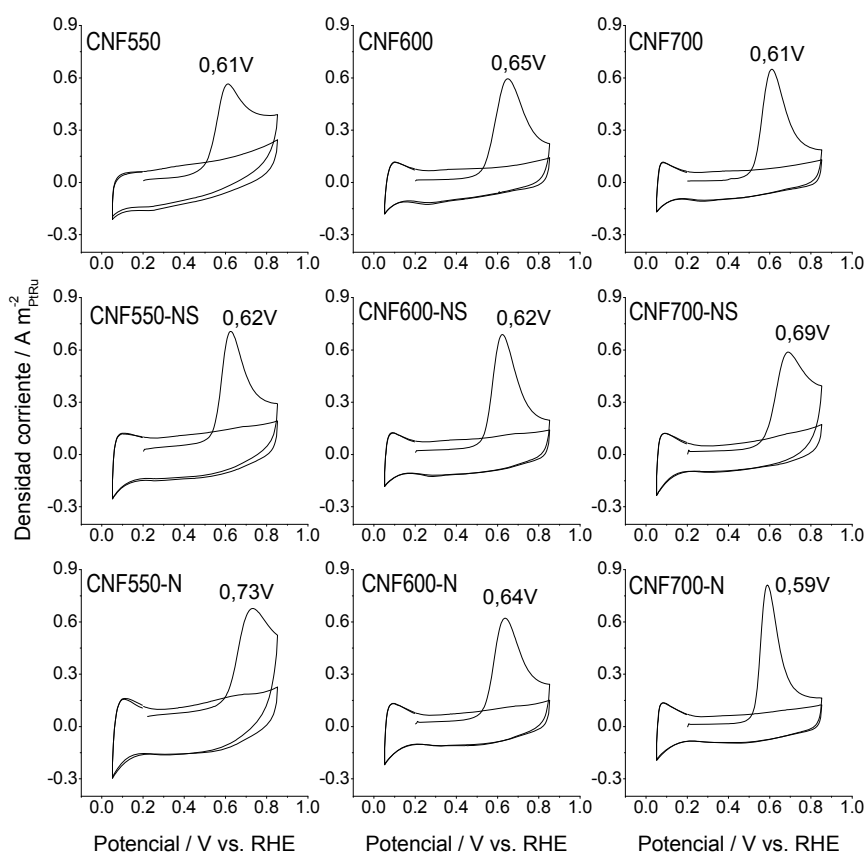


Figura V.23. Oxidación de CO en electrocatalizadores de PtRu/CNF sintetizados mediante microemulsión (Mic-3.2). Efecto de la funcionalización del soporte. $v = 20 \text{ mV/s}$. $25 \text{ }^\circ\text{C}$. $\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ } 0,5\text{M}$.

Se estudió el efecto de la funcionalización del soporte sobre la oxidación de CO en catalizadores de PtRu, resultados que se muestran en la [figura V.23](#). Atendiendo al potencial al que ocurre el máximo de la oxidación, se observan variaciones significativas en los catalizadores soportados sobre CNF550-N y sobre CNF700-NS respecto a los soportes

no tratados, con un desplazamiento del pico a mayores potenciales de 120 mV y 80 mV respectivamente, mientras que en el resto las variaciones están entre 10 mV y 30 mV, lo cual indica que la funcionalización no resulta interesante desde el punto de vista de la oxidación del monóxido de carbono ya que no se obtienen mejoras significativas.

En cuanto al ECSA, los valores obtenidos mostraron un comportamiento distinto en función del soporte considerado. Sólo en la CNF550 funcionalizada con ácido nítrico (N) se observó un ligero aumento del ECSA de $74 \text{ m}^2/\text{g}_{\text{PtRu}}$ a $94 \text{ m}^2/\text{g}_{\text{PtRu}}$, respecto a CNF550 sin tratar. En el resto de catalizadores se observó o bien una disminución del área al funcionalizar la CNF600 o bien no se observó ningún efecto, en concreto con la CNF700-N, lo cual nos está indicando que la funcionalización de las CNF no mejora la dispersión de las nanopartículas de PtRu para el método de microemulsión llevado a cabo en este trabajo.

V.3.2. Oxidación de metanol

La oxidación de metanol es la principal reacción en el ánodo de las pilas de combustible de metanol directo (DMFC). El platino es el mejor elemento para la adsorción y deshidrogenación de metanol. Sin embargo, la formación de especies intermedias como monóxido de carbono, ácido fórmico o formaldehído conllevan una considerable pérdida de eficiencia para la oxidación completa a CO_2 [Housmans, 2006]. Entre ellos el de mayor importancia es el CO adsorbido a la superficie del platino, que para ser oxidado a CO_2 debe reaccionar con especies oxigenadas adsorbidas a la misma superficie del metal. En el intervalo de potenciales de interés técnico para DMFC ($< 0,6$ V vs. RHE), la disociación de agua para dar lugar a dichas especies oxigenadas es la etapa limitante de la velocidad. Por ello la presencia de un metal promotor, como el rutenio, en el que la disociación de agua ocurre a potenciales menos positivos (0,2 V vs. RHE) favorece el proceso de oxidación de metanol [Marković, 1995]. Este efecto ha sido explicado de dos formas distintas: en términos de un mecanismo bifuncional, en el que cada metal asume un papel distinto (el Pt es responsable de la deshidrogenación de metanol y el promotor es responsable de la adsorción de OH); y en términos de un mecanismo ligando, en el que los cambios electrónicos inducidos en el platino por la presencia del promotor hacen al primero más susceptible a la adsorción de OH. En este apartado se analizará la actividad catalítica hacia MOR en una celda electroquímica convencional de tres electrodos, como se ha descrito en el *capítulo II*, con una concentración de CH_3OH 2M en H_2SO_4 0,5M y a temperatura ambiente, salvo que se especifiquen otras condiciones.

V.3.2.1. Actividad de los catalizadores de Pt/CNF

En la [figura V.24](#) se representan las voltamperometrías cíclicas correspondientes a la oxidación de metanol (MOR) en catalizadores de Pt/CNF700.

Como se puede ver, la actividad catalítica varía notablemente en función del método y protocolo de síntesis del catalizador, pudiendo aumentar desde una densidad de corriente máxima de 115 A/g_{Pt} para el método por microemulsión de cuatro componentes, hasta una corriente pico de 530 A/g_{Pt} para el método de microemulsión de tres componentes (Mic-3.1.). Nótese que, aunque los métodos de microemulsión presentaron tamaños de cristal de Pt inferiores a los logrados con impregnación, el proceso de deposición de las nanopartículas sobre el soporte resulta fundamental para una buena

actividad catalítica, ya que no todos ellos ofrecen una buena actividad como cabría esperar de su pequeño tamaño de cristal de Pt.

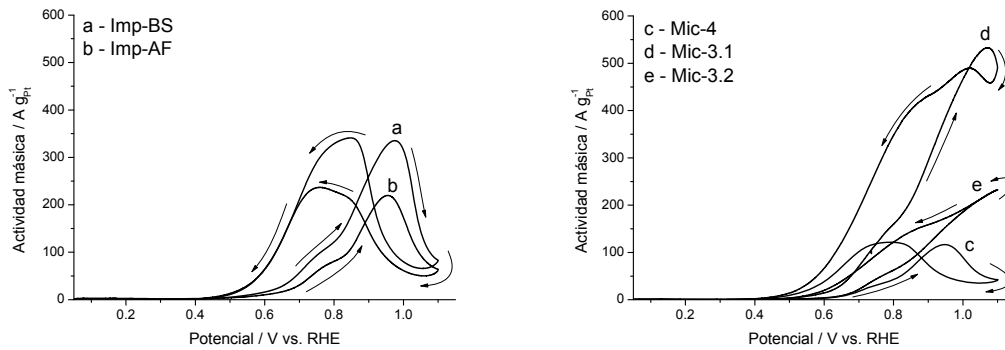


Figura V.24. Efecto del método de síntesis en la actividad hacia MOR de catalizadores Pt/CNF700. (a) Imp-BS, (b) Imp-AF, (c) Mic-4, (d) Mic-3.1, (e) Mic-3.2.

En la [figura V.25](#) están representados los voltamperogramas correspondientes a la oxidación de metanol de los catalizadores de platino soportado mediante impregnación con tres nanofibras de carbono diferentes: CNF550-NS, CNF600-NS y CNF700-NS, en orden creciente de grado de cristalinidad y decreciente de área superficial (entre otras propiedades). Se trata de nanofibras de carbono funcionalizadas con mezcla de ácidos nítrico y sulfúrico (NS).

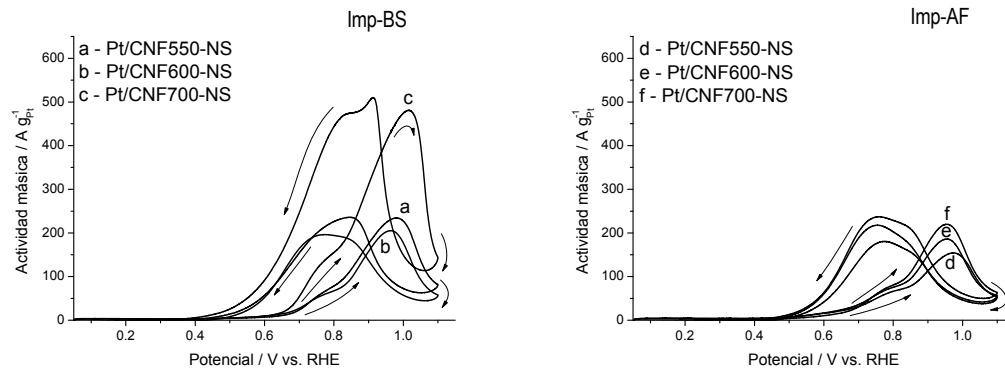


Figura V.25. Efecto de las propiedades de las CNF funcionalizadas en la actividad hacia MOR de catalizadores sintetizados por impregnación.

La oxidación de metanol está favorecida en catalizadores soportados sobre la nanofibra CNF700-NS, esto es, aquella con mejores propiedades estructurales a pesar de sus peores propiedades texturales, independientemente del método de síntesis. La causa la podemos encontrar sobretodo en una mayor densidad de corriente que, en el máximo, es de $13,3 \text{ A/m}^2_{\text{Pt}}$ y $7,6 \text{ A/m}^2_{\text{Pt}}$ para los métodos Imp-BS e Imp-AF respectivamente, mientras

que toma valores entre 10% y 25% menores para las otras dos nanofibras funcionalizadas. Esto unido a la mayor área superficial de Pt/CNF700-Imp-BS ($37 \text{ m}^2/\text{g}_{\text{Pt}}$ frente a $20\text{-}30 \text{ m}^2/\text{g}_{\text{Pt}}$) hacen que presente la mayor actividad catalítica.

El análisis se aplicó a los catalizadores obtenidos por microemulsión sobre nanofibras de carbono con distintas propiedades, resultados que se muestran en la [figura V.26](#). Por motivos de claridad se representa sólo el barrido positivo de potencial para los obtenidos por Mic-4.

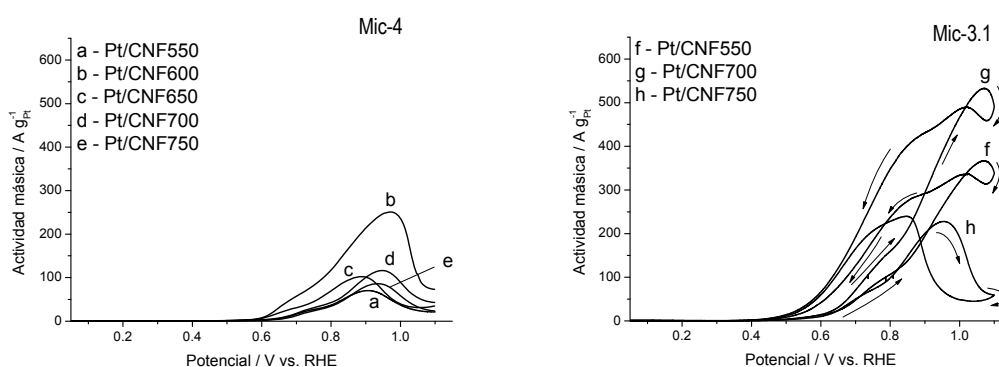


Figura V.26. Efecto de las propiedades de las CNF en la actividad hacia MOR de catalizadores sintetizados por microemulsión.

El método de microemulsión de tres componentes dio lugar a actividades catalíticas mucho mayores que el de cuatro componentes, debido a la mejor dispersión de las nanopartículas de Pt sobre el soporte. La diferencia entre Mic-4 y Mic-3.1 es básicamente una actividad específica ($\text{A}/\text{m}^2_{\text{Pt}}$) entre 1,5 y 4 veces superior en el caso de Mic-3.1, además de valores de ECSA sensiblemente mayores. Entre todos ellos, el catalizador soportado sobre CNF700 fue el de mayor actividad catalítica. De nuevo, a pesar de sus peores propiedades texturales, un mayor grado de cristalinidad favorece la actividad catalítica hacia MOR.

Por último se detallan en la [figura V.27](#) los voltamperogramas de oxidación de metanol de catalizadores de platino soportados sobre nanofibras de carbono funcionalizadas y preparados por métodos de impregnación y microemulsión.

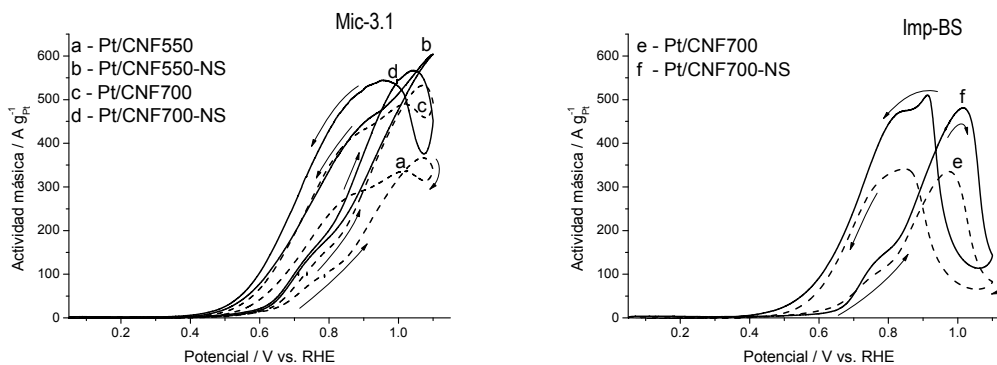


Figura V.27. Efecto de la funcionalización de las CNF en la actividad hacia MOR de catalizadores sintetizados por microemulsión (izda) y por impregnación (dcha).

La funcionalización de las nanofibras CNF550 y CNF700 conlleva una mejora notable en la actividad catalítica de los catalizadores, con un aumento de la actividad másica de un 25% para el soporte CNF700-NS y de un 80% para el soporte CNF550-NS. Este comportamiento es acorde al aumento del área electroactiva calculada para estos catalizadores, que aumenta al funcionalizar los soportes de $25 \text{ m}^2/\text{g}_{\text{Pt}}$ a $36 \text{ m}^2/\text{g}_{\text{Pt}}$ (CNF550) y de $32 \text{ m}^2/\text{g}_{\text{Pt}}$ a $45 \text{ m}^2/\text{g}_{\text{Pt}}$ (CNF700). La investigación sobre la actividad catalítica hacia MOR se continuó con catalizadores de PtRu/CNF. Dado que el método de microemulsión de tres componentes presentó las mayores actividades catalíticas para una misma CNF, se optó por el mismo en la síntesis de catalizadores basados en PtRu/CNF.

V.3.2.2. Actividad de los catalizadores de PtRu/CNF

En esta sección analizaremos la actividad catalítica de los catalizadores de PtRu soportados sobre nanofibras de carbono sintetizadas a distintas temperaturas, tanto funcionalizadas como sin funcionalizar, y sintetizadas mediante microemulsión de tres componentes. En la [figura V.28](#) están representadas las correspondientes voltamperometrías cíclicas. Debemos recordar que el potencial máximo aplicado con este tipo de catalizadores no superó los 0,85 V vs. RHE para evitar los problemas asociados a la disolución del rutenio.

Atendiendo a las propiedades de las nanofibras, se observa una actividad catalítica máxima para CNF650. Mayores grados de cristalinidad (CNF700 y CNF750) o mayores áreas superficiales del soporte (CNF550 y CNF600) conllevan actividades catalíticas inferiores, si bien se observa que una mayor cristalinidad de la CNF parece más importante

que poseer una mejor textura para lograr una buena densidad de corriente. De hecho, la actividad másica se duplica de PtRu/CNF550 a PtRu/CNF650.

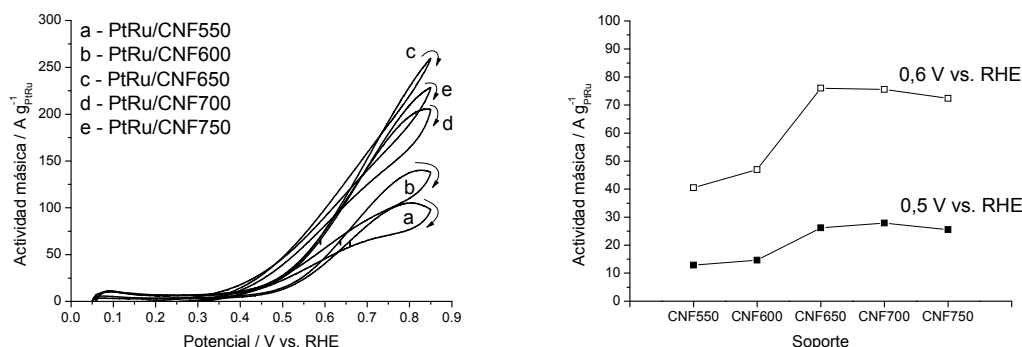


Figura V.28. Efecto de las propiedades de las CNF en la actividad hacia MOR de catalizadores de PtRu sintetizados por microemulsión.

Otro aspecto de relevante importancia observado en los catalizadores de platino fue la funcionalización del soporte. En la **sección V.3.1.2** hemos visto como ésta puede afectar a la oxidación de CO. En la [figura V.29](#) se representan los voltamperogramas correspondientes a la oxidación de metanol en catalizadores de PtRu soportados sobre nanofibras de carbono oxidadas con mezcla de ácidos (NS, en rojo) o sólo con ácido nítrico (N, en azul), en comparación con los correspondientes a los soportes sin tratar.

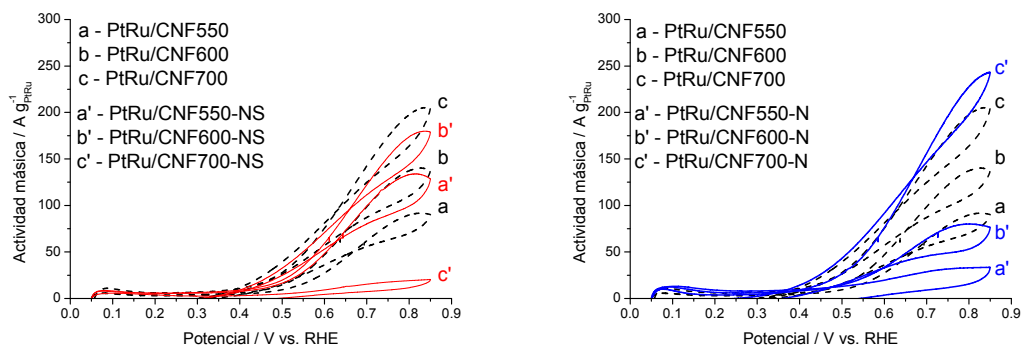


Figura V.29. Efecto de la funcionalización de nanofibras de carbono en la actividad de catalizadores de PtRu hacia MOR.

El tratamiento con mezcla de ácidos conlleva una actividad catalítica ligeramente mayor en las nanofibras con mejores propiedades texturales (CNF550 y CNF600), mientras que el otro tratamiento con ácido nítrico sólo favorece la actividad catalítica de las nanofibras con mejor grado de cristalinidad (CNF700). La actividad específica (A/m²) en realidad aumenta con la funcionalización, tanto para CNF550 como para CNF600, no así

para CNF700. Las menores actividades catalíticas (CNF700-NS y CNF550-N) se corresponden con los catalizadores que, en la oxidación de CO, muestran un desplazamiento de pico a mayores valores de potencial respecto al soporte sin tratar.

V.3.2.3. Análisis comparativo y estabilidad

En las secciones anteriores hemos visto cómo las propiedades de las nanofibras de carbono, su funcionalización y el método de síntesis del catalizador afectan a la actividad catalítica en la reacción de oxidación de metanol, o reacción anódica de una DMFC. Resulta interesante, una vez conocida la influencia de las características del soporte sobre dicha actividad, poder compararlos con soportes y catalizadores de referencia.

En la [figura V.30](#) se representa la actividad catalítica de una selección de catalizadores soportados sobre CNF, concretamente sobre CNF700 y CNF700 funcionalizada (NS), por el método de microemulsión de tres componentes. Se muestran además catalizadores comerciales (E-Tek) y soportes comerciales (Vulcan y Antolín). Los catalizadores se dividen en catalizadores de platino y catalizadores de platino-rutenio. Sólo se muestra el barrido anódico de potencial y el intervalo 0,2-0,7 V vs. RHE, que es el intervalo de interés técnico en el ánodo de una DMFC.

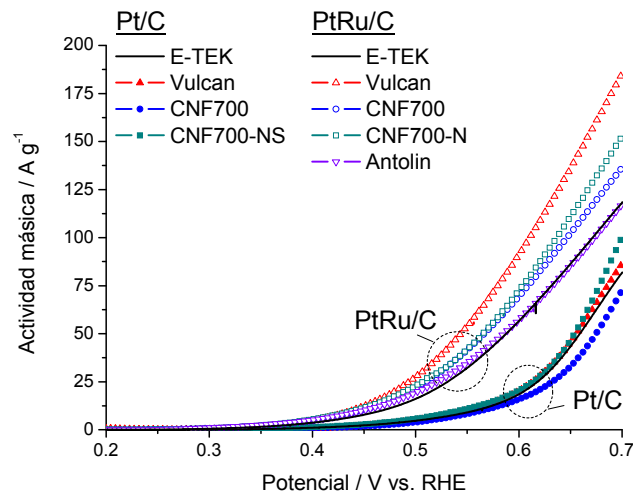


Figura V.30. Comparación de la actividad catalítica hacia MOR de catalizadores soportados sobre nanofibras de carbono, sobre soportes comerciales y de catalizadores comerciales, eliminada la contribución de la doble capa.

En primer lugar, como cabía esperar, los catalizadores de PtRu/C son más activos hacia MOR que los catalizadores de Pt/C. Entre los primeros cabe destacar la mayor actividad catalítica de los sintetizados en esta tesis respecto al catalizador comercial

(PtRu/C E-Tek), lo cual indica que el método de síntesis por microemulsión es apropiado para la obtención de catalizadores altamente activos. En cuanto a la comparación entre soportes, el de mayor actividad es el PtRu/Vulcan, alrededor de un 30% más activo que los catalizadores que presentaron mayor actividad de entre los PtRu/CNF, y estos a su vez tienen mayor actividad que el soportado sobre CNF comercial (Antolín) y que el PtRu/C (E-Tek).

Otro aspecto importante en un catalizador, además de su actividad, es su estabilidad en el tiempo. Para su estudio se llevaron a cabo análisis cronoamperométricos en oxidación de metanol 2M (mismas condiciones que hasta ahora) a un potencial fijo.

En la [figura V.31](#) se representan algunos de los cronoamperogramas de los catalizadores de Pt/C más representativos y que mayor actividad presentaron en los análisis cíclicos. El potencial aplicado es de 0,6 V vs. RHE, algo más elevado que el aplicado en los ensayos análogos de los catalizadores de PtRu/C (0,5 V vs. RHE) ya que la actividad a potenciales más bajos es sensiblemente menor para el Pt/C.

Como se puede observar, la corriente pasa por un estado transitorio inicial en el que, tras haber consumido todo el metanol más cercano a la superficie del electrodo en el instante inicial (manifestado por un pico de corriente a tiempo cero), el proceso está gobernado por la difusión del metanol en el medio electrolítico, hasta que pasados 30-60 segundos alcanza un estado pseudo-estacionario. La disminución paulatina de la actividad en este segundo período es un indicativo de la estabilidad del catalizador, dando cuenta de la velocidad de acumulación de especies que conllevan una pérdida de velocidad de reacción.

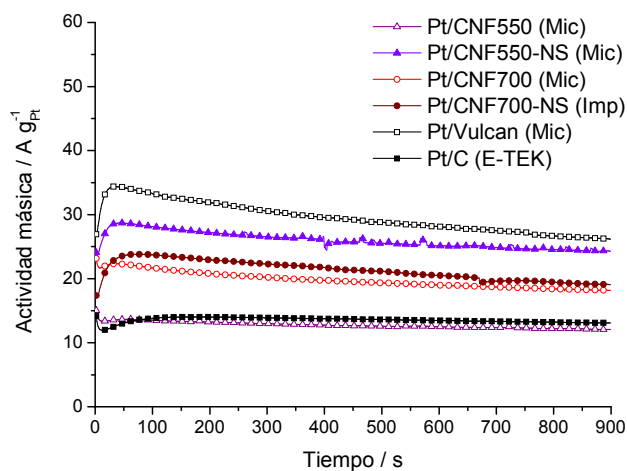


Figura V.31. Estabilidad en el tiempo de catalizadores de Pt/C. CH₃OH 2M en H₂SO₄ 0,5M. 25 °C. 0,6 V vs. RHE.

En cuanto a actividad, como cabía esperar, los catalizadores siguen las mismas pautas que las ya analizadas en los análisis de voltamperometría cíclica. El catalizador más activo es el Pt/Vulcan sintetizado por microemulsión, con una actividad inicial casi 2,5 veces mayor que el catalizador comercial Pt/C (E-Tek), mientras que los catalizadores soportados sobre CNF se sitúan entre ambos en términos de actividad. En cambio, la estabilidad del catalizador Pt/Vulcan es la menor, perdiendo un 23% de la actividad inicial en los primeros 15 minutos de funcionamiento, mientras que el catalizador comercial Pt/C (E-Tek) pierde tan sólo un 7% en ese mismo periodo de tiempo. En este sentido los catalizadores Pt/CNF tienen una estabilidad similar o ligeramente inferior a la del catalizador comercial.

De forma análoga, en la [figura V.32](#) se muestran los cronoamperogramas correspondientes a una selección de catalizadores de PtRu/C a 0,5 V vs. RHE. El comportamiento es semejante, siendo mayor la actividad del catalizador PtRu/Vulcan sintetizado mediante microemulsión que la del catalizador comercial PtRu/C (E-Tek), encontrándose los catalizadores PtRu/CNF más activos entre ambos. En cambio la estabilidad es mayor en estos que en los catalizadores de Pt/C. Por comparación entre las CNF y los soportes comerciales se observaron ligeras diferencias a favor de las CNF en términos de estabilidad, con pérdidas de actividad incluso inferiores al 2% en los primeros 15 minutos, en comparación con valores entre 5% y 10% para PtRu/Vulcan y PtRu/C (E-Tek) y de 23% y 7% para sus análogos de platino.

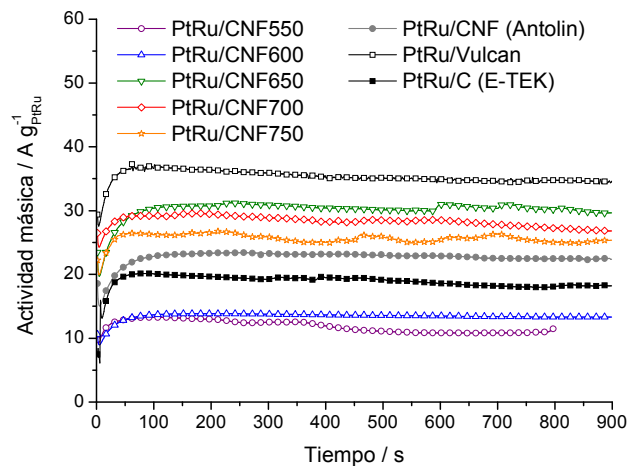


Figura V.32. Estabilidad en el tiempo de catalizadores de PtRu/C. CH₃OH 2M en H₂SO₄ 0,5M. 0,5V vs. RHE. 25 °C.

En resumen, los catalizadores sintetizados por microemulsión en esta tesis presentan actividades hacia MOR superiores al catalizador comercialmente disponible, pero el uso de nanofibras de carbono con diversas propiedades físico-químicas no supone una ventaja real sobre la utilización del soporte comercial.

La [figura V.33](#) muestra el efecto de la funcionalización del soporte en la estabilidad de los catalizadores PtRu/CNF.

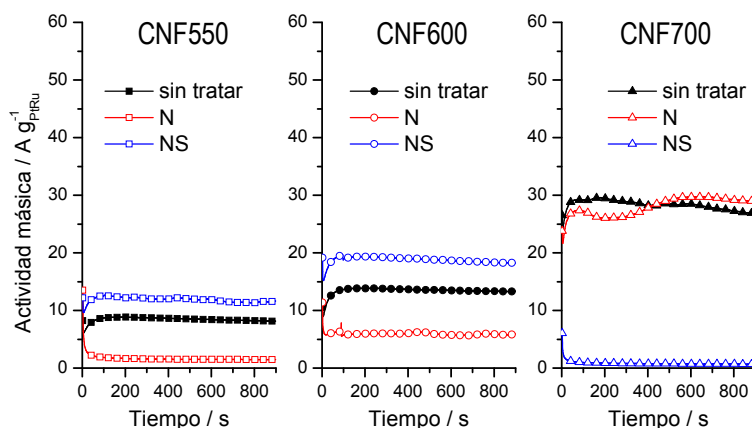
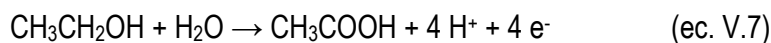


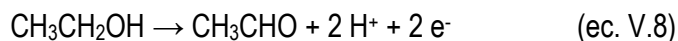
Figura V.33. Estabilidad en el tiempo de catalizadores de PtRu/C. CH_3OH 2M en H_2SO_4 0,5M. 0,5V vs. RHE. 25 °C.

Si bien se observan diferencias en cuanto a actividad catalítica, como ya comentamos en la sección correspondiente, en lo que concierne a estabilidad no se observa una mejoría con la funcionalización del soporte.

V.3.3. Oxidación de etanol

La reacción de electrooxidación de etanol (EOR) a dióxido de carbono sigue un proceso que involucra 12 electrones, además de la ruptura del enlace C-C. Su oxidación incompleta resulta en la formación de ácido acético ([ecuación V.7](#)) y acetaldehído ([ecuación V.8](#)) [Iwasita, 1994], lo que conlleva una pérdida de eficiencia en la celda. Los productos de esta oxidación parcial del etanol pueden quedar adsorbidos en la superficie metálica, lo que lleva inevitablemente a un rápido envenenamiento del catalizador. El gran reto que presenta esta reacción es precisamente la baja eficiencia en la oxidación completa de etanol a CO_2 a temperaturas por debajo de 100°C.





De nuevo la aleación platino-rutenio surge como un catalizador prometedor para EOR. En primer lugar, el Ru mejora la selectividad para la oxidación completa de etanol favoreciendo el mecanismo a través de especies débilmente adsorbidas [Schmidt, 1996; Zhou, 2003]. Además, promueve la oxidación de especies intermedias fuertemente adsorbidas, resultando en un mayor rendimiento a CO_2 [Fujiwara, 1999].

En este apartado se analizará la actividad catalítica hacia EOR en una celda electroquímica convencional de tres electrodos, como se ha descrito en el **capítulo II**, con una concentración de $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 2M en H_2SO_4 0,5M y a temperatura ambiente, salvo que se especifiquen otras condiciones. A modo de comparación en la [figura V.34](#) se observa la notable diferencia entre Pt/CNF y PtRu/CNF para EOR. Así, el estudio que en esta sección se presenta se centra en los catalizadores de PtRu/C obtenidos por microemulsión que son también, como hemos visto en el estudio de MOR, los más activos para este tipo de reacción.

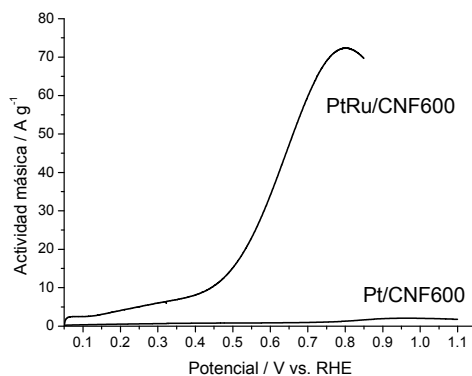


Figura V.34. Comparación entre Pt/C y PtRu/C para la oxidación de etanol a temperatura ambiente.

En la [figura V.35](#) se recogen los voltamperogramas correspondientes a la oxidación de etanol de catalizadores de PtRu soportado sobre nanofibras de carbono con distintas propiedades.

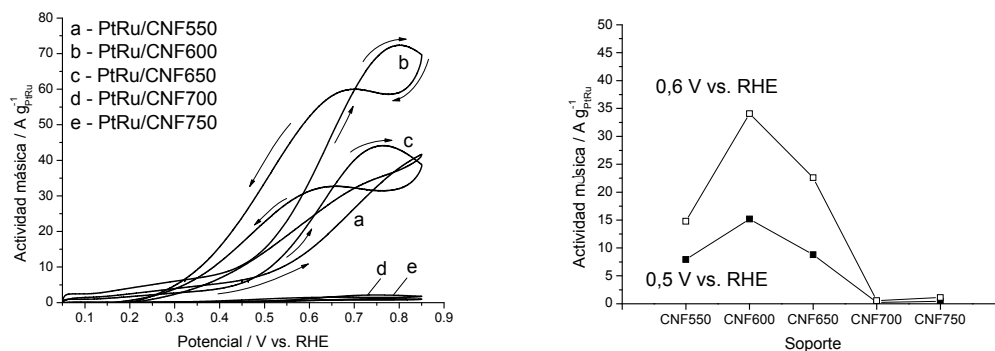


Figura V.35. Efecto de las propiedades de las CNF sobre la actividad catalítica hacia EOR de catalizadores PtRu/CNF sintetizados por microemulsión.

La actividad máxima la presenta el catalizador PtRu/CNF600. El mejor catalizador para MOR (PtRu/CNF650) no es necesariamente el mejor para EOR, como demuestra este resultado. Resulta curioso que los catalizadores soportados sobre CNF700 y CNF750, las nanofibras con mejores propiedades cristalinas pero peores propiedades texturales, mostraron actividades catalíticas realmente bajas en comparación con los demás catalizadores (las caracterizaciones se repitieron por seguridad). Se puede decir que para EOR no son tan importantes las propiedades derivadas de un elevado grado de ordenamiento cristalino del carbono como lo eran en MOR, sino que la actividad se ve favorecida en catalizadores con mejores propiedades texturales (mayor volumen de poro y área superficial específica).

La figura V.36 recoge los voltamperogramas en EOR de los catalizadores de PtRu soportados en nanofibras de carbono funcionalizadas.

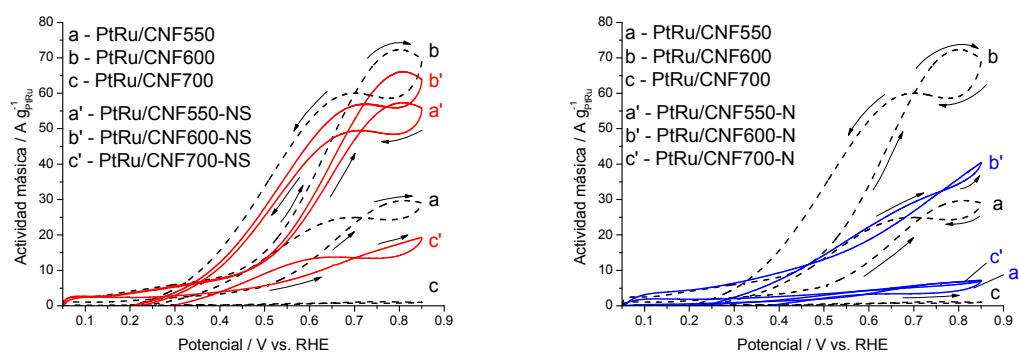


Figura V.36. Efecto de la funcionalización de CNF sobre la actividad catalítica hacia EOR de catalizadores de PtRu/CNF.

Resulta interesante ver cómo la funcionalización de CNF afecta de manera distinta según las propiedades del soporte y el tratamiento seguido. Así, la funcionalización de CNF600, con cualquiera de los dos tratamientos (nitríco o nítrico-sulfúrico), conlleva una pérdida de actividad hacia EOR, mayor en el caso del tratamiento con nítrico. Por otro lado, la funcionalización de CNF550 presenta un aumento de actividad en el caso de ser tratada con mezcla de ácidos pero una peor actividad si se trata con ácido nítrico únicamente. En el caso de CNF700, en cambio, la funcionalización conlleva una mejora de la actividad del catalizador, mayor en el caso del tratamiento con mezcla de ácidos, si bien es cierto que la actividad del catalizador sin tratar era de por sí muy baja (casi nula).

En cuanto a la estabilidad en el tiempo, la [figura V.37](#) muestra los cronoamperogramas de los catalizadores PtRu/CNF que en las voltamperometrías cíclicas mostraron una cierta actividad.

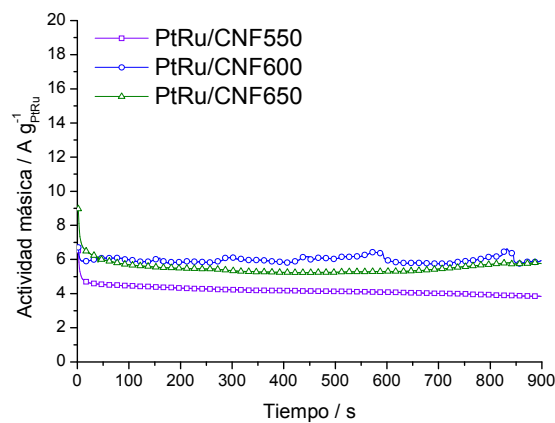


Figura V.37. Estabilidad en el tiempo en la oxidación de $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 2M de catalizadores PtRu/CNF a 0,5 V vs. RHE.

La estabilidad en el tiempo fue similar en los tres casos, perdiendo alrededor de un 10% de la actividad inicial en los primeros 10 minutos de ensayo.

V.4. CONCLUSIONES

En este capítulo se ha estudiado la síntesis de catalizadores de Pt y PtRu soportado sobre nanofibras de carbono con el objetivo de obtener concentraciones metálicas relativamente altas (20% o mayor), con tamaños de cristal y de partícula bajos (2-4 nm) y una correcta dispersión. La obtención de cristales metálicos del orden de 6-8 nm con los métodos convencionales de impregnación motivó la utilización de un método de microemulsión, con el que poder controlar el crecimiento de los cristales metálicos. La optimización del protocolo de síntesis resultó en catalizadores con tamaños de cristal alrededor de 3 nm para Pt/C y de 2 nm para PtRu/C, convenientemente dispersos y con una concentración de 20% en peso, esta última limitada por la baja área superficial que presentan las CNF.

Se han estudiado las reacciones de oxidación de monóxido de carbono, de metanol y de etanol en una selección de los catalizadores preparados. En cuanto a la oxidación de CO, las propiedades del carbono no son determinantes en el proceso, pero sí lo es el método de síntesis y deposición del metal, en especial en los catalizadores de platino. En este sentido son preferibles los métodos de microemulsión a los de impregnación, puesto que ofrecieron una contribución de la oxidación de CO a potenciales más negativos, incluso que el catalizador comercial.

En cuanto a la oxidación de metanol, o MOR, la [figura V.38](#). recoge los datos experimentales a un potencial de 0,5 V vs. RHE.

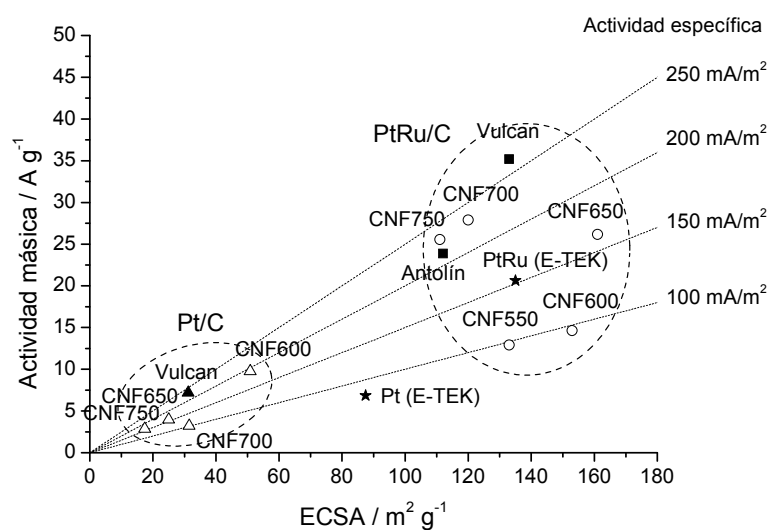


Figura V.38. Actividad másica hacia MOR de los catalizadores estudiados en función de su ECSA. CH₃OH 2M en H₂SO₄ 0,5M, 25°C y potencial de 0,5 V vs. RHE.

Obsérvese en primer lugar la diferencia entre los catalizadores basados en platino y los basados en platino-rutenio entre los cuales, como cabía esperar, son más activos los segundos que los primeros. Las propiedades de las nanofibras de carbono intervienen en la actividad catalítica en dos sentidos, pudiendo modificar la actividad específica (mA/m^2) o bien el área superficial específica (ECSA, calculada mediante *stripping* de CO). En el caso de los catalizadores de platino, la mayor actividad másica se obtuvo con Pt/CNF600 gracias a su mayor ECSA respecto al resto. Todos los catalizadores sintetizados en este trabajo presentan mayores actividades específicas que el Pt/C (E-Tek) pero menor ECSA, por lo que los más activos son aquellos que presentan una situación de compromiso.

Centrando la atención en los catalizadores de PtRu/C, y analizando el efecto de la temperatura de síntesis de la CNF sobre las actividades másica y específica, se diferencian tres actividades específicas: la más baja alrededor de $100 \text{ mA}/\text{m}^2$ correspondiente a los soportes obtenidos a las temperaturas más bajas (CNF550 y CNF600), una intermedia de unos $160 \text{ mA}/\text{m}^2$ para la CNF obtenida a 650°C y las más elevadas de $230 \text{ mA}/\text{m}^2$ para las CNF obtenidas a las temperaturas más altas (CNF700 y CNF750). Este fenómeno pone de manifiesto la importancia relativa de las propiedades del soporte, recordando aquí que altas temperaturas de síntesis favorecen propiedades de las CNF como el grado de cristalinidad y la conductividad eléctrica entre otras. Sin embargo, estas CNF presentan los valores más bajos de ECSA, derivados a su vez de la baja área superficial del soporte ($90\text{-}100 \text{ m}^2/\text{g}$) que dificultan la correcta dispersión de las nanopartículas sobre el mismo. Efectivamente, el Vulcan ofrece un compromiso entre conductividad eléctrica y área superficial, resultando en el catalizador de mayor actividad másica.

En el caso de la oxidación de etanol con catalizadores de PtRu/CNF, las mejores prestaciones se obtuvieron con nanofibras de carbono obtenidas a temperaturas relativamente bajas, en contraposición a los resultados logrados para la oxidación de metanol.

La funcionalización de las nanofibras de carbono afecta de manera diversa a la actividad catalítica. Si bien algunos catalizadores presentan mayores actividades siendo soportados sobre CNF funcionalizadas respecto al mismo soporte sin tratar, especialmente con el tratamiento con mezcla nítrico-sulfúrica, los catalizadores más activos pierden actividad al ser funcionalizado el soporte, con lo que a priori no representa una ventaja en términos de actividad catalítica.

Por último, la estabilidad de los catalizadores se evaluó mediante cronoamperometría en condiciones de potencial cercanas a las condiciones de trabajo en una DAFC (0,5-0,6 V vs. RHE). Durante los primeros minutos de reacción los catalizadores analizados muestran una buena estabilidad, ligeramente mejor que la correspondiente a los materiales comerciales.

Referencias bibliográficas

- Antolini E., Cardellini F. Formation of carbon supported PtRu alloys: an XRD analysis. *Journal of Alloys and Compounds*, 315 (2001) 118-122.
- Antolini E. Platinum-based ternary catalysts for low temperature fuel cells. Part I. Preparation methods and structural characteristics. *Applied Catalysis B: Environmental*, 74 (2007^a) 324-336.
- Antolini E. Platinum-based ternary catalysts for low temperature fuel cells. Part II. Electrochemical properties. *Applied Catalysis B: Environmental*, 74 (2007^b) 337-350.
- Antolini E. Carbon supports for low-temperature fuel cell catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 88 (2009) 1-24.
- Aricò A.S., Srinivasan S., Antonucci V. DMFCs: From fundamental aspects to technology development. *Fuel Cells*, 1 (2001) 133-161.
- Aricò A.S., Antonucci P.L., Modica E., Baglio V., Kim H., Antonucci V. Effect of Pt-Ru alloy composition on high-temperature methanol electro-oxidation. *Electrochimica Acta*, 47 (2002) 3723-3732.
- Aricò A.S., Baglio V., Antonucci V. Direct methanol fuel cells: History, status and perspectives. Capítulo 1 de "Electrocatalysis of direct methanol fuel cells". Wiley, ISBN: 978-3-527-32377-7 (2009) Weinheim.
- Aricò A.S., Baglio V., Antonucci V. Direct methanol fuel cells. Nova Science Publishers, ISBN: 978-1-60876-865-3 (2010) New York.
- Bessel C.A., Laubernds K., Rodríguez N.M., Baker R.T.K. Graphite nanofibers as an electrode for fuel cell applications. *Journal of Physical Chemistry B*, 105 (2001) 1115-1118.
- Boutonnet M., Kizling J., Stenius P., Maire G. The preparation of monodisperse colloidal metal particles from microemulsions. *Colloids and Surfaces*, 5 (1982) 209-225.
- Chang S.C., Weaver M.J. Coverage- and potential-dependent binding geometries of carbon monoxide at ordered low-index platinum- and rhodium-aqueous interfaces: comparisons with adsorption in corresponding metal-vacuum environments. *Surface Science*, 238 (1990) 142-162.
- Crabb E.M., Ravikumar M.K., Thompsett D., Hurford M., Rose A., Russell A.E. Effect of Ru surface composition on the CO tolerance of Ru modified carbon supported Pt catalysts. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 6 (2004) 1792-1798.

- Dinh H.N., Ren X., Garzon F.H., Zelenay P., Gottesfeld S. Electrocatalysis in direct methanol fuel cells: in-situ probing of PtRu anode catalyst surfaces. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 491 (2000) 222-233.
- Eriksson S., Nylén U., Rojas S., Boutonnet M. Preparation of catalysts from microemulsions and their applications in heterogeneous catalysis. *Applied Catalysis A: General*, 265 (2004) 207-219.
- Feliu J.M., Orts J.M., Fernández-Vega A., Aldaz A., Clavilier J. Electrochemical studies in sulphuric acid solutions of adsorbed CO on Pt (111) electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 296 (1990) 191-201.
- Frelink T., Visscher W., van Veen J.A.R. Particle size effect of carbon-supported platinum catalysts for the electrooxidation of methanol. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 382 (1995) 65-72.
- Fujiwara N., Friedrich K.A., Stimming U. Ethanol oxidation on PtRu electrodes studied by differential electrochemical mass spectrometry. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 472 (1999) 120-125.
- García G., Silva-Chong J.A., Guillén-Villafuerte O., Rodríguez J.L., González E.R., Pastor E. CO tolerant catalysts for PEM fuel cells. Spectroelectrochemical studies. *Catalysis Today*, 116 (2006) 415-421.
- García G., Baglio V., Stassi A., Pastor E., Antonucci V., Aricò A.S. Investigation of Pt-Ru nanoparticle catalysts for low temperature methanol electro-oxidation. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 11 (2007) 1229-1238.
- Gasteiger H.A., Ross P.N. Jr., Cairns E.J. LEIS and AES on sputtered and annealed polycrystalline Pt-Ru bulk alloys. *Surface Science*, 293 (1993) 67-80.
- Gasteiger H.A., Marković N., Ross P.N. Jr., Cairns E.J. CO electrooxidation on well-characterized Pt-Ru alloys. *Journal of Physical Chemistry*, 98 (1994) 617-625.
- Gloaguen F., Andolfatto F., Durand R., Ozil P. Kinetic study of electrochemical reactions at catalyst-recast ionomer interfaces from thin active layer modelling. *Journal of Applied Electrochemistry*, 24 (2004) 863-869.
- Green C.L., Kucernak A. Determination of the platinum and ruthenium surface areas in platinum-ruthenium alloy electrocatalysts by underpotential deposition of copper. I. Unsupported Catalysts. *Journal of Physical Chemistry B*, 106 (2002^a) 1036-1047.
- Green C.L., Kucernak A. Determination of the platinum and ruthenium surface areas in platinum-ruthenium alloy electrocatalysts by underpotential deposition of copper. II. Effect of surface composition on activity. *Journal of Physical Chemistry B*, 106 (2002^b) 11446-11456.

- Hoogers G. Fuel cell technology handbook. CRC Press, ISBN: 0-8493-0877-1 (2003).
- Housmans T.H.M., Wonders A.H., Koper M.T.M. Structure sensitivity of methanol electrooxidation pathways on platinum: an on-line electrochemical mass spectrometry study. *Journal of Physical Chemistry B*, 110 (2006) 10021-10031.
- Igarashi H., Fujino T., Watanabe M. Hydrogen electro-oxidation on platinum catalysts in the presence of trace carbon monoxide. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 391 (1995) 119-123.
- Iwasita T., Pastor E. A DEMS and Ftir spectroscopic investigation of adsorbed ethanol on polycrystalline platinum. *Electrochimica Acta*, 39 (1994) 531-537.
- Jiang J., Yi B. Thickness effects of a carbon-supported platinum catalyst layer on the electrochemical reduction of oxygen in sulfuric acid solution. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 577 (2005) 107-115.
- Kinoshita K. Particle Size Effects for Oxygen Reduction on Highly Dispersed Platinum in Acid Electrolytes. *Journal of the Electrochemical Society*, 137 (1990) 845-848.
- Lamy C., Lima A., LeRhun V., Delime F., Coutanceau C., Léger J.M. Recent advances in the development of direct alcohol fuel cells (DAFC). *Journal of Power Sources*, 105 (2002) 283-296.
- Lee S.J., Mukerjee S., McBreen J., Rho Y.W., Kho Y.T., Lee T.H. Effects of Nafion impregnation on performances of PEMFC electrodes. *Electrochimica Acta*, 43 (1998) 3693-3701.
- Leger J.M., Beden B., Lamy C. Carbon monoxide electroadsorption on low index platinum single crystal electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 170 (1984) 305-317.
- Marković N.M., Gasteiger H.A., Ross P.N.Jr., Jiang X., Villegas I., Weaver M.J. Electro-oxidation mechanisms of methanol and formic acid on Pt-Ru alloy surfaces. *Electrochimica Acta*, 40 (1995) 91-98.
- Mukerjee S., McBreen J. Effect of particle size on the electrocatalysis by carbon-supported Pt electrocatalysts: An in situ XAS investigation . *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 448 (1998) 163-171.
- Nores-Pondal F.J., Vilella I.M.J., Troiani H., Granada M., de Miguel S.R., Scelza O.A., Corti H.R. Catalytic activity vs. size correlation in platinum catalysts of PEM fuel cells prepared on carbon black by different methods. *International Journal of Hydrogen Energy*, 34 (2009) 8193-8203.
- Parsons R., VanderNoot T. The oxidation of small organic molecules. A survey of recent fuel cell related research. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 257 (1988) 9-45.

- Planes G.A., García G., Pastor E. High performance mesoporous Pt electrode for methanol electrooxidation. A DEMS study. *Electrochemistry Communications*, 9 (2007) 839-844.
- 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.
- Rodríguez P., Herrero E., Solla-Gullón J., Vidal-Iglesias F.J., Aldaz A., Feliu J.M. Specific surface reactions for identification of platinum surface domains. Surface characterization and electrocatalytic tests. *Electrochimica Acta*, 50 (2005) 4308-4317.
- Ros T.G. Rhodium complexes and particles on carbon nanofibres. Tesis, ISBN: 90-393-2900-1 (2002) University of Utrecht.
- Salgado J.R.C., Quintana J.J., Calvillo L., Lázaro M.J., Cabot P.L., Esparbé I., Pastor E. Carbon monoxide and methanol oxidation at platinum catalysts supported on ordered mesoporous carbon: the influence of functionalization of the support. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 10 (2008) 6796-6806.
- Sarma L.S., Taufany F., Hwang B.J. Electrocatalyst characterization and activity validation - Fundamentals and methods. Capítulo 3 de "Electrocatalysis of direct methanol fuel cells". Wiley, ISBN: 978-3-527-32377-7 (2009) Weinheim.
- Schmidt V.M., Ianniello R., Pastor E., González S. Electrochemical reactivity of ethanol on porous Pt and PtRu: oxidation/reduction reactions in 1 M HClO₄. *Journal of Physical Chemistry*, 100 (1996) 17901-.
- Solla-Gullón J. Caracterización y comportamiento electroquímico de nanopartículas metálicas preparadas en microemulsión. Tesis, (2003) Universidad de Alicante.
- Solla-Gullón J., Vidal-Iglesias F.J., Montiel V., Aldaz A. Electrochemical characterization of platinum-ruthenium nanoparticles prepared by water-in-oil microemulsion. *Electrochimica Acta*, 49 (2004) 5079-5088.
- Srinivasan Fuel cells. From fundamentals to applications. Springer, ISBN: 0-387-25116-2 (2006) Estados Unidos.
- Steigerwalt E.S., Deluga G.A., Cliffel D.E., Lukehart C.M. A Pt-Ru/Graphitic carbon nanofiber nanocomposite exhibiting high relative performance as a direct-methanol fuel cell anode catalyst. *Journal of Physical Chemistry B*, 105 (2001) 8097-8101.
- Steigerwalt E.S., Deluga G.A., Lukehart C.M. Pt-Ru/Carbon fiber nanocomposites: synthesis, characterization, and performance as anode catalysts of direct methanol fuel cells. A search for exceptional performance. *Journal of Physical Chemistry B*, 106 (2002) 760-766.

- Steigerwalt E.S., Deluga G.A., Lukehart C.M. Rapid preparation of Pt-Ru/graphitic carbon nanofiber nanocomposites as DMFC anode catalysts using microwave processing. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 3 (2003) 247-251.
- Tamizhmani G., Dodelet J.P., Guay D. Crystallite size effects of carbon-supported platinum on oxygen reduction in liquid acids. *Journal of the Electrochemical Society*, 143 (1996) 18-23.
- Toebes M.L. Carbon nanofibers as catalyst support for noble metals. Tesis, ISBN: 90-393-3588-5 (2004^a) University of Utrecht.
- Toebes M.L., van der Lee M.K., Tang L.M., Veld M.H.H., Bitter J.H., van Dillen A.J., de Jong K.P. Preparation of carbon nanofiber supported platinum and ruthenium catalysts: comparison of ion adsorption and homogeneous deposition precipitation. *Journal of Physical Chemistry B*, 108 (2004^b) 11611-11619.
- Watanabe M., Motoo S. Electrocatalysis by ad-atoms. Part III. Enhancement of the oxidation of carbon monoxide on platinum by ruthenium ad-atoms. *Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 60 (1975) 275-283.
- Yu X., Ye S. Recent advances in activity and durability enhancement of Pt/C catalytic cathode in PEMFC. Part I. Physico-chemical and electronic interaction between Pt and carbon support, and activity enhancement of Pt/C catalyst. *Journal of Power Sources*, 172 (2007) 133-144.
- Zhou W., Zhou Z., Song S., Li W., Sun G., Tsiakaras P., Xin Q. Pt based anode catalysts for direct ethanol fuel cells. *Applied Catalysis B: Environmental*, 46 (2003) 273-285.

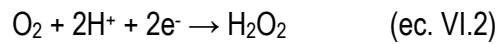
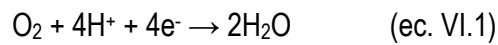
**NANOFIBRAS DE CARBONO COMO
SOPORTE DE ELECTROCATALIZADORES
CATÓDICOS DE DMFC/PEMFC**

El objeto del presente capítulo es evaluar la actividad electrocatalítica de catalizadores de platino soportado sobre nanofibras de carbono con diferentes características en la reacción de reducción de oxígeno, o reacción catódica de las pilas de combustible de electrolito polimérico. El análisis comprenderá el estudio de la semirreacción de modo independiente a la operación en una monocelda sencilla alimentada de metanol. Se intentará relacionar el comportamiento electroquímico con las características físico-químicas de las nanofibras de carbono. Adicionalmente se compararán los resultados con materiales comercialmente disponibles.

VI.1. INTRODUCCIÓN

En el cátodo de las pilas de combustible de electrolito polimérico tiene lugar la reacción de reducción de oxígeno (ORR), generalmente proveniente del aire atmosférico. Sólo cuando se utiliza metanol en el ánodo se requieren catalizadores selectivos en el cátodo, dado que el efecto de permeación del mismo a través de la membrana conlleva la formación de un potencial mixto en el lado del cátodo y, por tanto, una reducción del rendimiento global [Hoogers, 2003; Antolini, 2008]. El platino es el metal preferido para los catalizadores catódicos, si bien algunas combinaciones con cobalto, níquel o cromo muestran ligeros aumentos de la actividad y estabilidad.

La ORR tiene un potencial termodinámico de 1,23 V (vs. RHE, 25°C, medio ácido), estando su mecanismo de reducción gobernado por un cierto número de posibles caminos [Kinoshita, 1992]. En literatura se han descrito dos caminos principales para la ORR en medio ácido, siguiendo un proceso de cuatro (ecuación VI.1) o de dos electrones (ecuación VI.2):



Un esquema condensado de los posibles caminos de reacción se ilustra en la [figura VI.1](#):

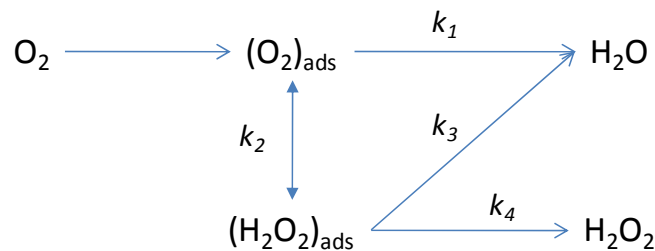


Figura VI.1. Representación esquemática de los diversos mecanismos de reacción en la reducción de oxígeno.

El oxígeno, una vez adsorbido al metal, puede reducirse electroquímicamente de forma directa a agua (proceso de 4 electrones) con una constante de velocidad k_1 , evitando el intermedio H_2O_2 . Alternativamente, puede reducirse a peróxido de hidrógeno adsorbido

(proceso de 2 electrones) con una constante k_2 , que a su vez puede ser reducido a agua (k_3) o desorbido directamente al electrolito (k_4).

Aunque el potencial teórico termodinámico de reducción de oxígeno es de 1,23 V, el potencial en circuito abierto suele encontrarse por debajo de 1,0 V, con sobrepotenciales típicamente alrededor de 0,2-0,3 V. La [ecuación VI.3](#) describe el comportamiento del potencial, E , frente a la densidad de corriente, i , en una curva de polarización:

$$E = E_0 - b \log(i) - R i \quad (\text{ec. VI.3.})$$

donde,

$$E_0 = E_r + b \log(i_0) \quad (\text{ec. VI.4.})$$

En estas ecuaciones E_r es el potencial reversible, i_0 es la corriente de intercambio, b es la pendiente de Tafel, y R es la resistencia óhmica en electrodos y electrolito.

En pilas alimentadas con hidrógeno, la ORR suele limitar el rendimiento global ya que la oxidación de H_2 es mucho más rápida, y es por ello que gran parte de los esfuerzos se han centrado en la mejora de la cinética de ORR. Uno de los problemas asociados con la ORR es su baja densidad de corriente de intercambio (i_0), de alrededor de 10^{-6} A/m²_{pt}. Para su aplicación práctica, un catalizador debe presentar por lo tanto una elevada área superficial electroquímica (m²/g_{metal}) para lograr densidades aparentes suficientemente elevadas con una misma cantidad de metal noble. A pesar de que inicialmente se utilizaron negros metálicos, o metales sin soportar, en las capas catalíticas de las pilas PEM, la búsqueda de sistemas más económicos ha llevado al uso de catalizadores soportados sobre materiales de carbono en electrodos con baja carga metálica, sin apenas pérdida de rendimiento global. De hecho, la carga metálica puede reducirse hasta ocho veces al utilizar metales soportados respecto a metales sin soportar para una misma eficiencia [[Ralph, 1997](#)].

Los estudios llevados a cabo con catalizadores soportados en carbono para ORR en pilas tipo PEM han mostrado que la actividad electrocatalítica (actividad másica en A/g_{pt}, actividad específica en A/m²_{pt}) depende del tamaño promedio de partícula. La actividad másica alcanza un valor máximo en catalizadores con un tamaño medio de

aproximadamente 2,5-3,0 nm. En cambio, la actividad específica aumenta gradualmente con el aumento del tamaño de partícula [Aricò, 2009^b; Joo, 2009].

Kinoshita en 1990 [Kinoshita, 1990] observó que la variación de la actividad con el tamaño de partícula es acorde a la fracción relativa de átomos superficiales en las caras (111) y (100). La distribución másica de átomos en las caras (111) y (100) alcanza un máximo para un tamaño alrededor de 3 nm, mientras que la fracción de átomos en bordes y esquinas decrece sensiblemente con el aumento del tamaño de partícula. A la vista de estos resultados, los átomos superficiales en planos (111) y (100) son más electroactivos que los átomos en planos con índices de Miller superiores o los átomos situados en bordes y esquinas. Watanabe [Watanabe, 1989^a y 1989^b] dedujo que no sólo el tamaño de cristal influye sobre la actividad electrocatalítica, sino también la distancia entre partículas metálicas, que debe ser mayor que unos 20 nm para maximizar la actividad específica.

Actualmente todavía se trabaja en la mejora de la actividad electrocatalítica para la reducción de la cantidad de Pt necesaria, básicamente mediante aleación con otros metales o mediante ajuste del tamaño de partícula. Una de las estrategias es el uso de aleaciones bi- o tri-metálicas de Pt con otros metales como Fe, Co, Ni o Cr [Mukerjee, 1993; Freund, 1996; Paulus, 2002; Baglio, 2006; Antolini, 2007^a y 2007^b; Aricò, 2008], que mejoran la actividad intrínseca a través de diversos mecanismos: modificaciones estructurales, factores electrónicos, inhibición de adsorción aniónica, factores sensibles a la estructura superficial o mecanismos de oxidación del intermediario H₂O₂. Estudios de la *General Motors* [Gasteiger, 2005] mostraron que es posible aumentar la actividad entre dos y cuatro veces con el uso combinado de aleaciones de platino y una reducción de la resistencia a la transferencia de materia de un 50%. También el tratamiento térmico del catalizador induce mejoras de actividad catalítica gracias a un mayor grado de aleación entre el Pt y los otros metales [Bezerra, 2007]. Otra vía es la utilización de catalizadores basados en metales no nobles, como complejos macrocíclicos (porfirinas y ftalocianinas), carburos y nitruros metálicos o calcogenuros metálicos. Sin embargo es necesario un gran salto en el área de materiales y tecnología respecto a este tipo de sustancias para mejorar su actividad intrínseca y durabilidad.

Una tercera alternativa para la mejora de la actividad másica de Pt es la aplicación de nanomateriales de carbono como soporte de electrocatalizadores [Lee, 2006]. El salto de la “macroescala” a la “nanoescala” ofrece, en este sentido, enormes posibilidades para un cambio significativo de propiedades de electrodos y electrolitos, cuya consecuencia es una mejora en la eficiencia de los dispositivos de conversión energética [Aricò, 2005; Peng,

2009]. El soporte carbonoso tiene un papel más relevante además del de proveer una buena dispersión de las partículas metálicas [Yu, 2007; Xu, 2007], si bien es todavía necesaria una profundización en el efecto de las fuertes interacciones metal-soporte sobre la dispersión y la naturaleza electrónica de los sitios activos en el platino. En este sentido, los trabajos de Zheng y cols. [Zheng, 2007, 2008^a, 2008^b, 2008^c y 2010] han mostrado cómo la microestructura de las nanofibras de carbono influye significativamente sobre la actividad catalítica hacia ORR.

VI.2. ANÁLISIS DE LA ACTIVIDAD HACIA LA REDUCCIÓN DE OXÍGENO EN SEMICELDA

La actividad catalítica de los electrocatalizadores de Pt/CNF se evaluó en una celda convencional de tres electrodos (o semicelda), donde se analiza la semirreacción de reducción de oxígeno (ORR), y en el cátodo de una monocelda completa alimentada por metanol/oxígeno, donde además intervienen otros fenómenos relacionados con las características y funcionamiento del ensamblaje membrana-electrodos (MEA).

En esta sección analizaremos la actividad hacia ORR de una selección de electrocatalizadores de Pt/CNF de entre los descritos en el *capítulo V*, utilizando un electrodo de difusión de gas (GDWE) en el que el oxígeno (o aire) es directa y continuamente alimentado al electrodo.

En primer lugar se prepararon electrodos impregnando el catalizador bajo estudio en una capa difusora E-Tek (LT 1200W ELAT) según el procedimiento descrito por Baglio y cols. [Baglio, 2005]. Para reducir los efectos de inundación en el electrodo se utilizó una capa difusora hidrófoba (alto contenido en PTFE). La capa catalítica se compone de un 67% del catalizador bajo estudio y un 33% de Nafion[®]. La cantidad de catalizador se ajustó de modo que la carga de platino en los electrodos se encontrase en el intervalo 0,15-0,40 mg/cm², en función de las características del sistema de análisis, como se detallará a continuación.

VI.2.1. Electrocatalizadores de platino soportado en nanofibras de carbono

Los catalizadores de Pt/CNF que se han estudiado para ORR se van a dividir en tres tipos, según sea su método de preparación. El primero de ellos comprende dos de los catalizadores obtenidos por impregnación, concretamente aquellos que mostraron una mayor actividad catalítica hacia la oxidación de metanol. La segunda serie comprende catalizadores sintetizados por el método de microemulsión de cuatro componentes sobre nanofibras de carbono con diversas propiedades. La tercera y última serie comprende los catalizadores obtenidos por microemulsión de tres componentes y adición del reductor posterior a la del soporte, empleando cinco de las nanofibras estudiadas en esta tesis.

Dado que se han utilizado dos sistemas de caracterización electroquímica distintos y ha sido necesario preparar electrodos con distintas cargas, el estudio de la influencia de

estos dos aspectos ocuparán las dos primeras secciones, mientras que la tercera sección se ocupará del análisis del efecto de las nanofibras de carbono sobre la actividad catalítica.

VI.2.1.1. Influencia del sistema y las condiciones de caracterización electroquímica en la determinación de la actividad hacia ORR

La estrategia experimental en la síntesis de electrocatalizadores consistió en la preparación de lotes con ciertas características en común (generalmente el método de síntesis) y su caracterización físico-química y electroquímica, resultados a partir de los cuales se tomaban las decisiones oportunas para la preparación de la siguiente serie de catalizadores. Durante las dos estancias breves en el Istituto di Tecnologie Avanzate per l'Energia (ITAE-CNR, Messina, Italia) fue posible probar dos de las tres series mencionadas con anterioridad. Sin embargo, para la tercera serie se diseñó y fabricó un sistema de celda semejante al utilizado en el ITAE-CNR, pero adaptado a la instrumentación disponible en el Instituto de Carboquímica (ICB-CSIC). Es por este motivo que resulta fundamental una comparación entre ambos sistemas, y aclarar las diferencias entre ellos antes de proceder al análisis de las diversas series de catalizadores estudiadas.

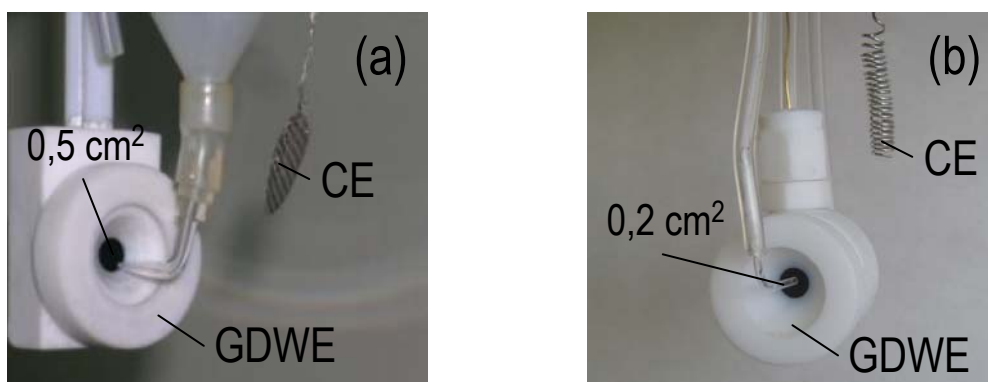


Figura VI.2. Detalle de los electrodos de difusión de gas (GDWE) y contraelectrodos (CE) de Pt: (a) GDWE de 0,5 cm² (ITAE-CNR), (b) GDWE de 0,2 cm² (ICB-CSIC).

Básicamente los dos sistemas (figura VI.2) se diferencian en las dimensiones del electrodo de difusión de gas, las distancias relativas entre electrodos y la instrumentación utilizada para las medidas.

En esta configuración de celda, las áreas electroquímicamente activas (ECSA, m²/g_{Pt}) de los catalizadores se calcularon a partir del área correspondiente a la adsorción de hidrógeno en los voltamperogramas obtenidos con el electrolito base (H₂SO₄ 0,5M),

alimentando gas inerte (N₂), y en el intervalo de potenciales +0,05÷+0,35 V vs. RHE (-0,60÷-0,30 V vs. MSE), área sombreada en la [figura VI.3](#).

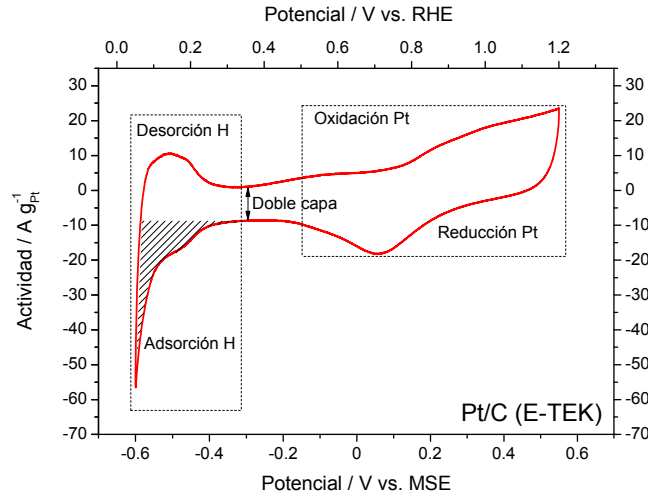


Figura VI.3. Ejemplo de voltamperometría cíclica obtenida con GDWE para un catalizador comercial Pt/C (E-Tek).

Se ha considerado que la carga involucrada en el proceso de adsorción de hidrógeno es de 2,1 C/m²_{Pt}, por lo que el valor del ECSA se obtiene a partir de la [ecuación VI.5](#) [Ralph, 1997]:

$$ECSA(m^2/g_{Pt}) = \frac{Q_H(C)}{2,1(C/m^2)w(g_{Pt})} \quad (\text{ec. VI.5})$$

En las [figuras VI.4](#) y [VI.5](#) se observan las voltamperometrías cíclicas en el electrolito base y la actividad catalítica hacia ORR de un mismo electrodo (Pt/C, E-Tek), respectivamente, analizado en ambos sistemas a modo de comparación.

Los voltamperogramas cíclicos en medio ácido muestran un comportamiento similar entre los dos sistemas, con mínimas diferencias atribuibles al error experimental. Donde sí se encontraron mayores diferencias fue en las polarizaciones con oxígeno. Por un lado, en la zona de altas densidades de corriente, el electrodo de 0,5 cm² ofrece un menor sobrepotencial (o lo que es lo mismo, un mayor potencial para una actividad másica dada). La determinación de la caída de potencial de carácter puramente óhmico mediante espectroscopia de impedancia o interrupción de corriente, dio valores de 0,66 Ω cm² y 2,16 Ω cm² para los electrodos de 0,5 cm² y 0,2 cm², respectivamente. Esto es, el sistema

utilizado en el ICB-CSIC presenta una mayor caída óhmica que el utilizado en el ITAE-CNR, lo cual puede estar motivado por una serie de factores entre los que, presumiblemente, los de mayor importancia son la menor área del electrodo de trabajo y la mayor distancia entre electrodos.

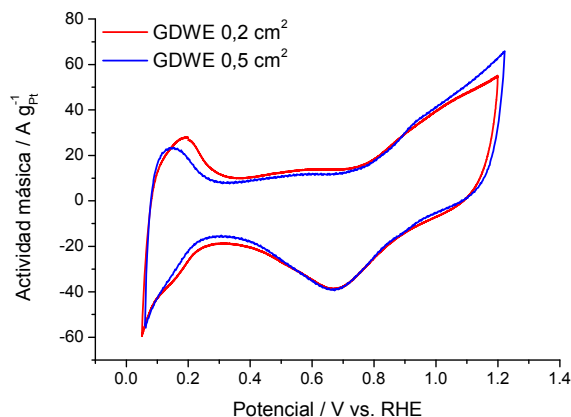


Figura VI.4. Comparación de resultados obtenidos con los dos sistemas de electrodo de difusión de gas (GDWE) con un electrodo preparado con Pt/C (E-Tek), $0,3 \text{ mg}_{\text{Pt}}/\text{cm}^2$. Voltamperometría cíclica en H_2SO_4 0,5M desaireado, 25°C , $v = 50 \text{ mV/s}$.

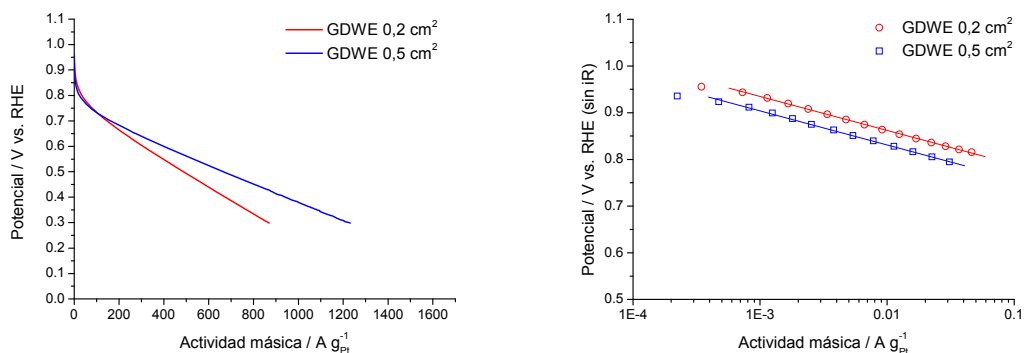


Figura VI.5. Comparación de resultados obtenidos con los dos sistemas de electrodo de difusión de gas (GDWE) con un electrodo preparado con Pt/C (E-Tek), $0,3 \text{ mg}_{\text{Pt}}/\text{cm}^2$. (a) Polarización en O_2 ($150 \text{ cm}^3/\text{min}$) en modo pseudo-estacionario a 25°C , (b) Representación de Tafel en ORR a baja densidad de corriente.

No obstante, si analizamos la zona de bajas densidades de corriente, suprimiendo el efecto de la caída óhmica de potencial (sin iR), la denominada pendiente de Tafel es prácticamente igual calculada en ambos sistemas (72 mV/dec y 75 mV/dec en GDWE de $0,5 \text{ cm}^2$ y de $0,2 \text{ cm}^2$, respectivamente). También en esta zona de bajas densidades de corriente se observa una diferencia en el sobrepotencial de unos 30 mV , si bien en esta

ocasión es a favor del sistema ICB-CSIC. Muy probablemente, parte de esta diferencia se debe a la cantidad de platino que está en contacto directo con el electrolito. En los cálculos se ha tenido en cuenta la cantidad neta de platino según las determinaciones gravimétricas en la preparación del electrodo, pero la utilización del mismo, esto es, el espesor de la capa catalítica en contacto directo con el electrolito puede ser diferente en ambos casos. Como prueba de ello tenemos que el cálculo del ECSA para el mismo electrodo en uno y otro sistema a partir de la zona de adsorción de hidrógeno fue de $34 \text{ m}^2/\text{g}_{\text{Pt}}$ y de $47 \text{ m}^2/\text{g}_{\text{Pt}}$ para los electrodos de $0,5 \text{ cm}^2$ y $0,2 \text{ cm}^2$, respectivamente. Esto por sí solo no explica la diferencia entre ambos electrodos, que podría adicionalmente deberse a diversos factores como la caída óhmica del electrodo de referencia u otros que se escapan a nuestras posibilidades de análisis experimental.

Adicionalmente se estudió el efecto de la carga de platino por unidad de área de electrodo, dado su conocido efecto sobre la densidad de corriente [Gasteiger, 2004], también con el catalizador comercial Pt/C (E-Tek), resultados que se muestran en la figura VI.6.

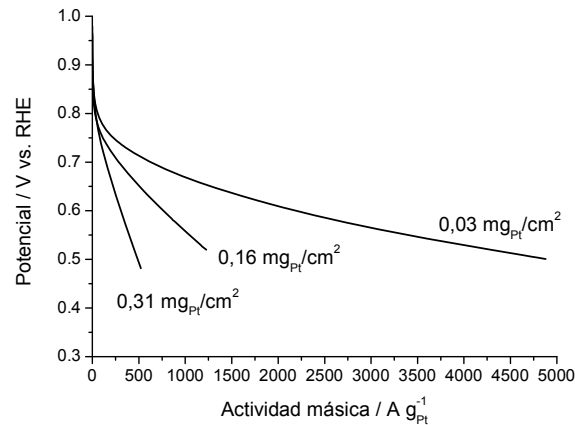


Figura VI.6. Efecto de la carga de catalizador en el electrodo de trabajo sobre la actividad hacia ORR.

Puede verse que conforme aumenta la carga de catalizador en el electrodo, disminuye notablemente la actividad másica observada, fenómeno ya publicado en literatura [Ralph, 1997; Wee, 2007] y atribuible a que un menor espesor de la capa catalítica conlleva menores pérdidas por transferencia de masa que se materializan en una mayor actividad másica observada. Bajo ciertas consideraciones se puede estimar que el espesor de la capa catalítica aumenta desde unos $3 \mu\text{m}$ para la carga de $0,03 \text{ mg}_{\text{Pt}}/\text{cm}^2$ hasta unos $20 \mu\text{m}$ para la carga de $0,31 \text{ mg}_{\text{Pt}}/\text{cm}^2$ [Li, 2010].

La carga de Pt también influye sobre el ECSA calculado, tomando valores de 64, 54 y 47 $\text{m}^2/\text{g}_{\text{Pt}}$ para los electrodos en orden creciente de carga, esto es, la cantidad de catalizador en contacto con el electrolito es inversamente proporcional al espesor de la capa catalítica [Pozio, 2002]. Para este mismo catalizador, el ECSA calculado a partir de la oxidación de CO en la otra configuración de celda (electrodo de carbón vítreo) es de 87 $\text{m}^2/\text{g}_{\text{Pt}}$, con lo que podemos decir que la utilización del platino se encuentra entre un 54% y un 74%, mayor cuanto menor es el espesor de la capa catalítica en el electrodo.

Desafortunadamente, con el método manual de impregnado de la capa catalítica utilizado resulta difícil conseguir una buena reproducibilidad con un bajo error experimental en la preparación de electrodos de baja carga de platino (ca. 0,05 mg/cm^2). De hecho, sólo el error experimental cometido en la determinación de la carga de catalizador gravimétricamente aumenta desde un 3% para una carga de 0,30 $\text{mg}_{\text{Pt}}/\text{cm}^2$ hasta un 17% para una carga de 0,05 $\text{mg}_{\text{Pt}}/\text{cm}^2$. Además, la desviación estándar en el cálculo del ECSA es inversamente proporcional al cuadrado de la carga de platino [Pozio, 2002]. Es por todo ello que, en la medida de lo posible, se utilizarán cargas relativas altas en la preparación de los electrodos.

En cualquier caso, catalizadores estudiados en el mismo sistema y bajo las mismas condiciones serán comparables entre sí. Únicamente deberán tenerse en cuenta las diferencias encontradas en la comparación de catalizadores evaluados en sistemas diferentes, aspecto que se indicará convenientemente.

VI.2.1.2. Efecto del método de síntesis del catalizador en la actividad catalítica

Antes de estudiar el efecto de las propiedades de las nanofibras de carbono sobre la actividad catalítica hacia ORR resulta fundamental analizar el efecto que tiene el método de síntesis del catalizador sobre dicha actividad. Como hemos visto en el capítulo anterior de esta tesis, el método de síntesis es determinante en las propiedades de los electrocatalizadores y en la actividad hacia la oxidación de monóxido de carbono y metanol. La [tabla VI.1](#) muestra algunas de estas propiedades de los catalizadores analizados en esta sección. Se utilizaron dos nanofibras de carbono (CNF550 y CNF700) con propiedades muy diferentes entre ellas, estando favorecidas las propiedades texturales (área superficial volumen de poro, etc.) en CNF550 y las estructurales (cristalinidad, conductividad, etc.) en CNF700. Indicar aquí que, para el método de impregnación, las nanofibras fueron

previamente funcionalizadas con mezcla de ácidos sulfúrico y nítrico a temperatura ambiente (NS).

Tabla VI.1. Catalizadores de Pt/CNF seleccionados para ilustrar el efecto del método de síntesis.

Soporte	Método	Tamaño cristal Pt (XRD)	MSA (XRD)	ECSA (H _{ads})
		nm	m ² /g _{Pt}	m ² /g _{Pt}
CNF550-NS	Imp-BS	5,4	52	16
CNF700-NS	Imp-BS	6,8	41	24
CNF550	Mic-4	3,0	93	6
CNF700	Mic-4	3,5	80	21
CNF550	Mic-3	3,5	81	34
CNF700	Mic-3	3,2	87	32

La principal diferencia entre estos catalizadores es que mientras que los obtenidos por impregnación (Imp-BS) presentan tamaños de cristal relativamente elevados, los obtenidos por microemulsión (Mic-4 y Mic-3), presentan bajos tamaños de cristal que dan lugar a altas áreas superficiales teóricas (MSA). El área superficial metálica (MSA) se obtiene simplificando la geometría de las nanopartículas a partículas esféricas con una densidad de 21,4 g/cm³ (Pt) y en función del diámetro determinado por XRD, siguiendo la [ecuación VI.6](#).

$$MSA(m^2/g_{Pt}) = \frac{6000}{\rho(g/cm^3)d(nm)} \quad (\text{ec. VI.6})$$

Como puede verse, desde el punto de vista del tamaño de cristal determinado mediante XRD, los catalizadores obtenidos por microemulsión serían más activos que los obtenidos por impregnación, dado su bajo tamaño de cristal que conlleva un área superficial metálica teórica (MSA) unas dos veces mayor que la de los obtenidos por impregnación.

En cambio, el área superficial determinada electroquímicamente (ECSA) muestra valores sensiblemente inferiores a los teóricos, especialmente en los catalizadores obtenidos por microemulsión de cuatro componentes (Mic-4), incluso teniendo en consideración que

la utilización del platino en el electrodo no es del 100%, como hemos visto en la sección anterior. Esto sugiere que, aunque el tamaño de cristal de alrededor de 3 nm es adecuado para ORR, los cristales no se dispersan de la misma manera en uno y en otro protocolo de síntesis, favoreciéndose en este caso mayores valores de ECSA en los obtenidos por Mic-3.

La figura VI.7 muestra las polarizaciones obtenidas en ORR para los catalizadores soportados en nanofibras de carbono sintetizadas a 550°C (azul) y 700°C (rojo) y preparados por impregnación y por microemulsión.

La mayor actividad catalítica, tanto a bajas como a altas densidades de corriente, la presentaron los catalizadores obtenidos por microemulsión de tres componentes, de acuerdo con los mayores valores de ECSA, e independientemente de las propiedades del soporte. Como consecuencia podemos decir que, ni los catalizadores obtenidos por microemulsión de cuatro componentes son óptimos para ORR, debido a los bajos valores de ECSA que presentan, ni los catalizadores obtenidos por impregnación son adecuados dado su tamaño de cristal relativamente alto (>4 nm).

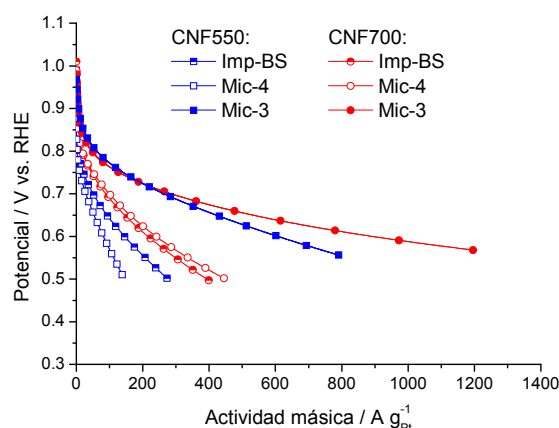


Figura VI.7. Polarizaciones en ORR, con oxígeno puro, temperatura ambiente. $v = 20$ mV/s.

La serie de catalizadores sintetizados por microemulsión de tres componentes presenta tamaños de cristal óptimos alrededor de 3 nm y los valores de ECSA más elevados para un mismo soporte de entre los métodos y protocolos ensayados.

VI.2.1.3. Efecto de las propiedades de las nanofibras de carbono en la actividad

Una vez analizados los efectos del método de síntesis del catalizador y la influencia del sistema de medida sobre las principales caracterizaciones electroquímicas llevadas a

cabo, se analizará el efecto de las propiedades de diferentes nanofibras de carbono sobre la actividad hacia ORR, que al fin y al cabo es el objeto principal de este trabajo.

En la [tabla VI.2](#) se resumen las principales características de la tercera serie de catalizadores de platino soportado sobre nanofibras de carbono con diferentes propiedades, obtenidas a la temperatura que, como hasta ahora, queda indicada en grados Celsius según la cifra posterior a “CNF”.

Tabla VI.2. Catalizadores de Pt/CNF obtenidos por microemulsión de tres componentes.

Soporte	Método	Tamaño cristal Pt (XRD) nm	MSA (XRD) m ² /g _{Pt}	ECSA (H _{ads}) m ² /g _{Pt}	Distancia media interparticular Pt nm
CNF550	Mic-3	3,5	81	34	22,3
CNF600	Mic-3	3,2	88	47	16,9
CNF650	Mic-3	3,5	80	40	16,7
CNF700	Mic-3	3,2	87	32	13,2
CNF750	Mic-3	3,1	92	21	11,5

Obsérvese que el tamaño de cristal es muy similar en todos ellos y la metodología usada conlleva una distribución estrecha de tamaños, permitiendo de esta forma la comparación entre soportes con distintas características de modo casi independiente de la morfología y el tamaño de los cristales de platino. Adicionalmente se muestran las distancias promedio teóricas entre partículas de Pt (D_{Pt-Pt}), teniendo en cuenta el área superficial del soporte (S_{BET}), el tamaño de cristal de Pt (d_{Pt-XRD}^3) y la concentración de metal (en peso) en el catalizador (c_{Pt}), mediante la [ecuación VI.7](#) [[Watanabe, 1989^a](#); [Janssen, 2007](#)].

$$D_{Pt-Pt} = \frac{1}{3} \sqrt{\frac{\sqrt{3} \pi \rho_{Pt} d_{Pt-XRD}^3 S_{BET} (1 - c_{Pt})}{c_{Pt}}} \quad (\text{ec. VI.7})$$

En términos de actividad específica son preferibles distancias Pt-Pt mayores de 20 nm, si bien los catalizadores comerciales presentan distancias del orden de los 10 nm [[Janssen, 2007](#)].

La figura VI.8 muestra las actividades máscas hacia ORR determinadas en los electrodos correspondientes a los catalizadores señalados en todo el intervalo de corriente, mientras que en la figura VI.9 (a) y (b) se representan, respectivamente, las actividades máscas y específicas en la zona controlada por la activación (bajo sobrepotencial o baja densidad de corriente) en función del soporte.

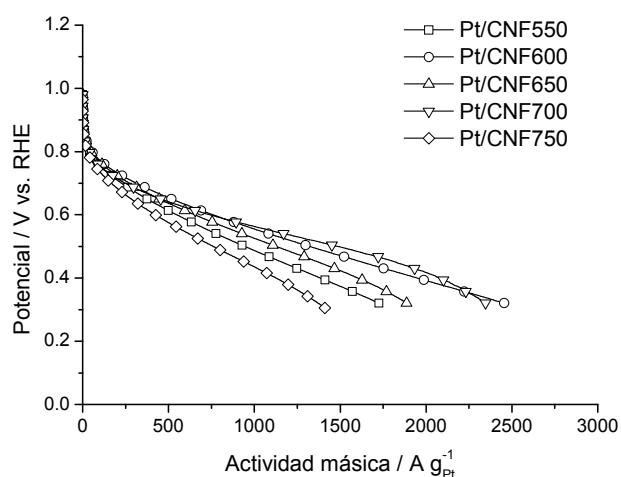


Figura VI.8. Actividad máscica en función de las propiedades del soporte utilizando CNF: curva de polarización en O₂ (150 cm³/min) a temperatura ambiente, barrido pseudo-estacionario.

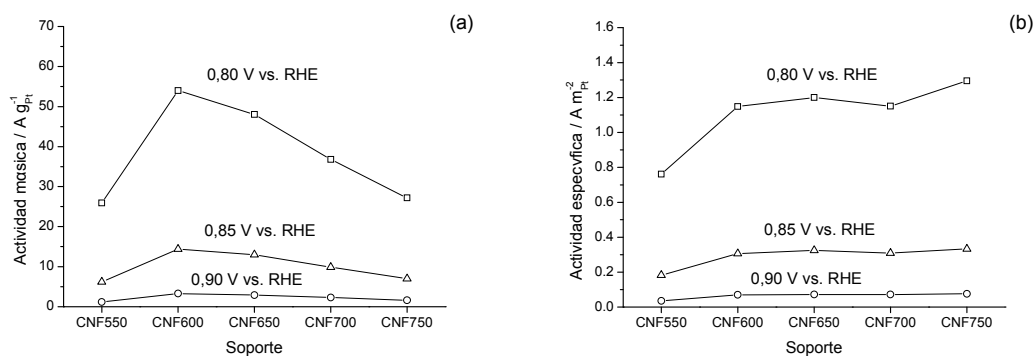


Figura VI.9. (a) Actividad máscica y (b) actividad específica en la zona de bajas densidades de corriente.

La actividad máscica en la zona controlada por la activación presenta un valor máximo para Pt/CNF600. Nanofibras de carbono con mayores grados de cristalinidad que CNF600 (CNF650, CNF700 y CNF750) o con mejores propiedades texturales (CNF550) no favorecen la actividad máscica del catalizador. La causa la podemos encontrar principalmente en la tendencia del área electroactiva (ECSA), máxima para Pt/CNF600.

Analizando la actividad específica (A/m^2_{Pt}), esta crece de manera más o menos uniforme conforme aumenta el grado de cristalinidad del soporte, siendo máxima para Pt/CNF750 con $1,30 A/m^2_{Pt}$ ($0,80V_{RHE}$, [tabla VI.3](#)). En cambio, este soporte con la menor de las áreas BET ($\sim 100 m^2/g_C$) da lugar a un ECSA más de dos veces menor que el de Pt/CNF600, cuyo soporte tiene un área BET mayor ($\sim 150 m^2/g_C$), con lo que queda claro que es necesaria una situación de compromiso entre la disponibilidad del soporte para alojar y dispersar nanopartículas metálicas y la capacidad del mismo para transferir carga.

Tabla VI.3. Actividad electroquímica en ORR de los catalizadores de Pt/CNF a $25^\circ C$, O_2 puro.

Soporte	Act. Másica $0,80 V_{RHE}$ A/g_{Pt}	Act. Específica $0,80 V_{RHE}$ A/m^2_{Pt}	Pendiente Tafel mV/dec
CNF550	26	0,76	68
CNF600	54	1,15	74
CNF650	48	1,20	70
CNF700	37	1,15	74
CNF750	27	1,30	72

En cuanto a la pendiente de Tafel, no se observó una dependencia directa entre la misma y las propiedades del soporte. Todos los catalizadores presentan pendientes de Tafel entre $68 mV/dec$ y $74 mV/dec$, indicando un mecanismo de adsorción de oxígeno similar, y correspondiendo con una adsorción tipo Temkin, preferida al otro mecanismo de adsorción (tipo Langmuir) con pendientes alrededor de $120 mV/dec$ [[Damjanovic, 1967](#)]. Los valores obtenidos están de acuerdo con los encontrados para electrodos monocristalinos, policristalinos y soportados sobre carbono, correspondiéndose con la relación $2,3RT/F$ a bajos sobrepotenciales [[Paulus, 2001](#)].

A mayores valores de corriente, en la zona de potencial entre $0,35$ y $0,59 V$ (vs. RHE), es el catalizador soportado sobre CNF700 el que muestra una actividad ligeramente superior (hasta $200 A/g_{Pt}$ mayor) a la del soportado sobre CNF600. En esta zona de la curva de polarización se producen efectos de transferencia de carga no ideales, que no obedecen la ecuación de Butler-Volmer, en los que puede influir la eficiencia del transporte de carga del sustrato carbonoso conductor [[Kim, 2007](#); [Guha, 2010](#)] e incluso el cambio en la estructura de las nanopartículas [[Centi, 2010](#)]. No obstante, esta zona no es especialmente interesante para la aplicación práctica en pilas de combustible donde el valor de potencial catódico presenta valores más elevados.

En la [figura VI.10](#) se representan las polarizaciones obtenidas para el catalizador Pt/CNF600 a distintas temperaturas entre 25°C y 60°C, alimentando de nuevo oxígeno puro al electrodo.

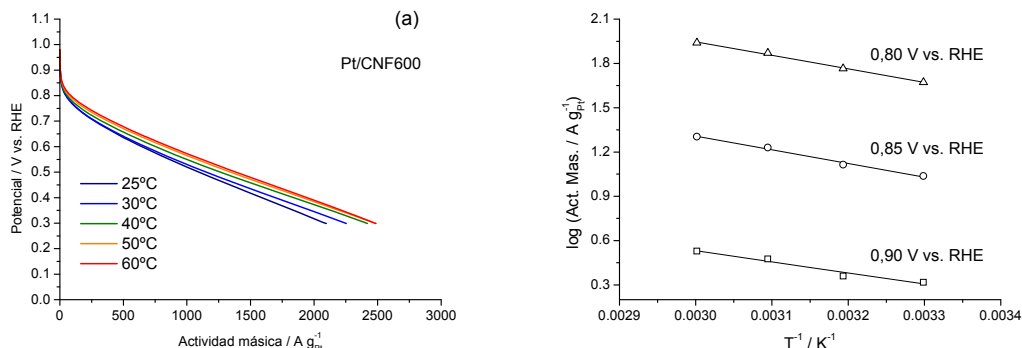


Figura VI.10. (a) Actividad másica de Pt/CNF600 a distintas temperaturas y (b) representación de Arrhenius a diferentes potenciales.

Como cabía esperar, un aumento de la temperatura conlleva un aumento de la actividad másica, tanto mayor cuanto menor es la energía de activación del catalizador. A modo de comparación, la [tabla VI.4](#) recoge las entalpías de activación (ΔH^*) en función del soporte utilizado, calculadas según la [ecuación VI.8](#).

$$\left. \frac{\partial(\log(j))}{\partial(1/T)} \right|_E = \frac{\Delta H^*}{2,3R} \quad (\text{ec. VI.8.})$$

Los valores de entalpía de activación se sitúan entre 14 kJ/mol y 18 kJ/mol, ligeramente inferiores a los publicados para catalizadores de Pt/C comerciales de alrededor de 20-25 kJ/mol [Paulus, 2002]. No se observa, en cambio, una clara tendencia entre los soportes que nos indique qué propiedades de las nanofibras de carbono son preferibles para lograr una disminución de la entalpía de activación.

En cuanto a la pendiente de Tafel puede decirse que independientemente de la temperatura, el mecanismo de adsorción no cambia sustancialmente salvo para el catalizador soportado en CNF550, donde aumenta ligeramente desviándose hacia una adsorción tipo Langmuir.

Tabla VI.4. Valores de la pendiente de Tafel y la entalpía de activación según el soporte utilizado.

Soporte	Pendiente Tafel (mV/dec)		Entalpía activación* kJ/mol
	25°C	60°C	
CNF550	73	87	14
CNF600	74	62	18
CNF650	70	63	15
CNF700	74	75	17
CNF750	72	68	17

* Calculada a partir de los datos obtenidos a 0,80 V vs. RHE.

Adicionalmente se llevaron a cabo polarizaciones en aire atmosférico, a fin de poder comparar las actividades de los catalizadores en condiciones más cercanas a las de trabajo de una pila de combustible, donde se alimentaría aire, y no oxígeno, al cátodo. En la [figura VI.11](#) se representa, a modo de ejemplo, la actividad con oxígeno puro y con aire de dos catalizadores soportados sobre nanofibras de carbono.

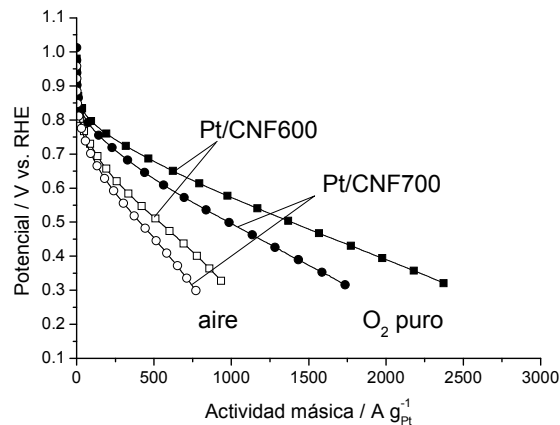


Figura VI.11. Actividad másica de catalizadores Pt/CNF en aire y en oxígeno puro a 60°C.

Como cabía esperar, la actividad con aire es aproximadamente un 25% de la actividad obtenida en oxígeno puro, dado que la ecuación de velocidad de reducción es de primer orden para la concentración de oxígeno [Paulus, 2001]. En la [figura VI.12](#) es posible comparar la actividad másica de los catalizadores en función del soporte utilizado, a 60°C y utilizando aire y oxígeno.

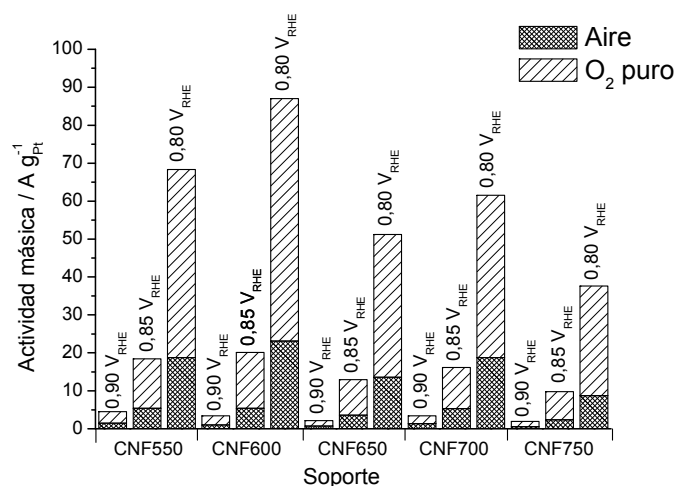


Figura VI.12. Actividad másica de catalizadores Pt/CNF en aire y en oxígeno puro a 60°C en la zona controlada por la activación.

La actividad en aire se encuentra entre 9 y 23 A/g_{Pt} (0,8 V_{RHE}) mientras que en oxígeno se encuentra entre 38 y 87 A/g_{Pt} en las mismas condiciones. La influencia de las propiedades de las nanofibras de carbono sobre la actividad en aire es la misma que la observada con oxígeno puro, siendo Pt/CNF600 la que presenta la mayor actividad catalítica.

VI.2.2. Comparativa entre catalizadores soportados en CNF y materiales comerciales

Con objeto de poder comparar la actividad catalítica hacia ORR de los catalizadores descritos anteriormente con algún valor de referencia, se analizaron catalizadores de Pt soportado sobre negro de carbono comercial (Vulcan XC72R) y sobre nanofibras de carbono comerciales (Antolín) por el método de microemulsión de tres componentes, que han sido ya descritos en el *capítulo V* de esta tesis. Asimismo se analizó el catalizador comercial de Pt/C (E-Tek) al 20% en peso de metal.

En la [tabla VI.5](#) se recogen las propiedades físico-químicas de dichos catalizadores junto con dos de los soportados sobre nanofibras de carbono (CNF600 y CNF700) a modo de comparación. Se puede observar como, salvo para el catalizador comercial E-TEK, el tamaño de cristal de Pt se mantiene alrededor de 3 nm, lo que da lugar a valores de MSA alrededor de 90 m²/g_{Pt}. El catalizador comercial presenta un tamaño de cristal algo menor de 2,4 nm, lo que da lugar a un MSA superior de casi 120 m²/g_{Pt}.

Tabla VI.5. Catalizadores de Pt/C utilizados como referencia junto con dos de los catalizadores de Pt/CNF.

Soporte	Método de síntesis	Tamaño cristal Pt (XRD) nm	MSA (XRD) m ² /g _{Pt}	ECSA (H _{ads}) m ² /g _{Pt}
Vulcan	E-TEK	2,4	118	54
Vulcan	Mic-3	3,0	92	29
CNF Antolin	Mic-3	3,1	92	23
CNF600	Mic-3	3,2	88	47
CNF700	Mic-3	3,2	87	32

En cambio el área electroactiva es entre dos y cuatro veces inferior al MSA en función del catalizador, siendo la mayor la correspondiente al catalizador comercial E-TEK.

En la [figura VI.13](#) se recogen las polarizaciones hacia ORR de los catalizadores mencionados.

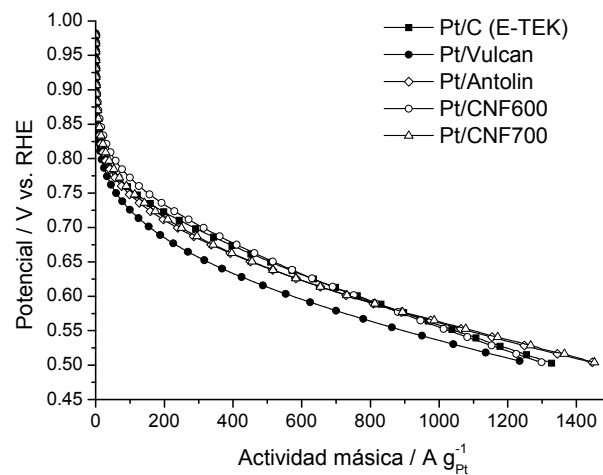


Figura VI.13. Polarizaciones en oxígeno puro de los catalizadores de referencia junto con Pt/CNF600 y Pt/CNF700.

Resulta difícil diferenciar algunas de las curvas de polarización entre sí en la representación gráfica de la [figura VI.13](#), coincidiendo Pt/CNF700 y Pt/Antolín por un lado, y Pt/CNF600 y Pt/C-E-TEK por otro, ya que más allá de la zona de control por activación, las diferencias en la resistencia de carácter óhmico producen un entrecruzamiento de las curvas.

Para mayor claridad, en la [figura VI.14](#) se representan las actividades másicas obtenidas en la zona de control cinético de la reacción para tres potenciales distintos, en orden creciente de actividad, así como los valores obtenidos de ECSA.

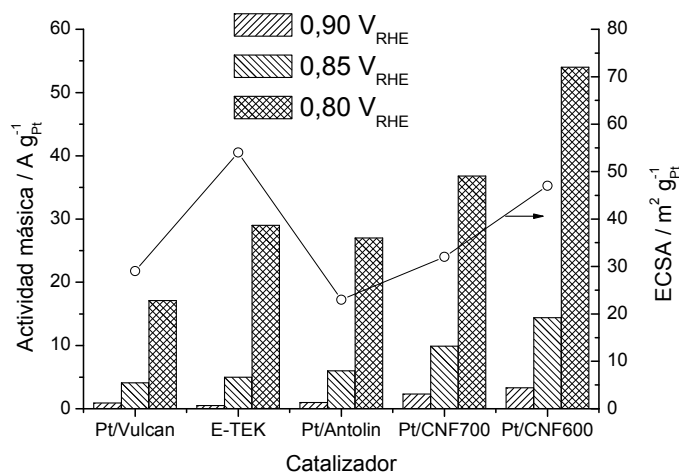


Figura VI.14. Actividad másica en la zona de control cinético de la reacción (barras) y áreas electroactivas (puntos).

Por comparación entre nanofibras y negro de carbono (Vulcan) se puede observar como las primeras presentan una actividad másica superior, aumentando en el orden Vulcan < Antolín < CNF700 < CNF600. Como se puede ver, siguen la misma tendencia que el área electroquímicamente activa (ECSA), excepto Vulcan, que presentando un ECSA ligeramente superior a Antolín tiene una actividad ligeramente menor. En el caso del catalizador comercial E-Tek, obsérvese que a pesar de su mayor ECSA (54 m²/g_{Pt}), no presenta la mayor de las actividades catalíticas, siendo muy similar a la obtenida utilizando la nanofibra comercial. Una posible explicación es que el tamaño de partícula de platino (2,4 nm) queda situado a la izquierda de la curva de Kinoshita [Kinoshita, 1992], lo que conlleva a una menor actividad másica por la disminución de la cantidad relativa de átomos superficiales en planos (111) y (100), como se ha indicado en la introducción.

En cuanto al efecto de la temperatura sobre la actividad, en la [tabla VI.6](#) se recogen las entalpías de activación (ΔH^*) para los distintos catalizadores. El catalizador comercial presenta una entalpía de activación similar a la publicada a partir de ensayos llevados a cabo con un electrodo de disco rotatorio [Paulus, 2002] de 20 kJ/mol. Los valores obtenidos para los catalizadores soportados sobre CNF son ligeramente inferiores, de lo que se deduce que son ligeramente más activos. Asimismo, la pendiente de Tafel se encuentra

entre 65 y 75 mV/dec, si bien es ligeramente superior para Pt/CNF-Antolín (84 mV/dec), lo cual explica la menor actividad catalítica respecto a las otras dos nanofibras de carbono.

Tabla VI.6. Catalizadores de Pt/C utilizados como referencia junto con dos de los catalizadores de Pt/CNF.

Soporte	Método de síntesis	Pendiente de Tafel mV/dec	Entalpía de activación kJ/mol
Vulcan	E-TEK	69	19
Vulcan	Mic-3	76	28
CNF Antolin	Mic-3	84	16
CNF600	Mic-3	67	18
CNF700	Mic-3	72	17

Los ensayos de esta serie de catalizadores en aire mostraron un comportamiento similar en cuanto a diferencias entre ellos, con actividades de los catalizadores soportados sobre CNF superiores a los soportados sobre negros de carbono, no observándose un comportamiento preferencial.

VI.3. ANÁLISIS DE LA ACTIVIDAD HACIA LA REDUCCIÓN DE OXÍGENO EN MONOCELDA DE METANOL DIRECTO

En esta sección el objetivo es estudiar las prestaciones de catalizadores de platino soportado sobre nanofibras de carbono en el cátodo de una celda de 5 cm², alimentada con metanol y oxígeno puro. Aunque las condiciones de operación no son ni las más adecuadas ni las más cercanas a las condiciones de trabajo de una pila de combustible, se intentará relacionar los resultados con los obtenidos en semicelda y las características y propiedades de las nanofibras.

Para ello se prepararon ensamblajes membrana-electrodos por prensado en caliente (130°C), según se describe en el apartado correspondiente del *capítulo II* de la presente tesis. En el ánodo se utilizó un negro metálico no soportado de PtRu (HiSpec, Johnson Matthey), de relación atómica Pt:Ru = 1:1, y con una carga de 1 mg_{Pt}/cm² y un 15% de Nafion[®], sobre una capa difusora ELAT HT (E-TEK). En el cátodo se utilizó el catalizador bajo estudio, con una carga de 1 mg_{Pt}/cm² y un 33% de Nafion[®], sobre una capa difusora ELAT LT (E-TEK). Como membrana se utilizó Nafion[®] 115 pretratado. Las distintas partes de las que se compone la monocelda pueden verse en la [figura VI.15](#).

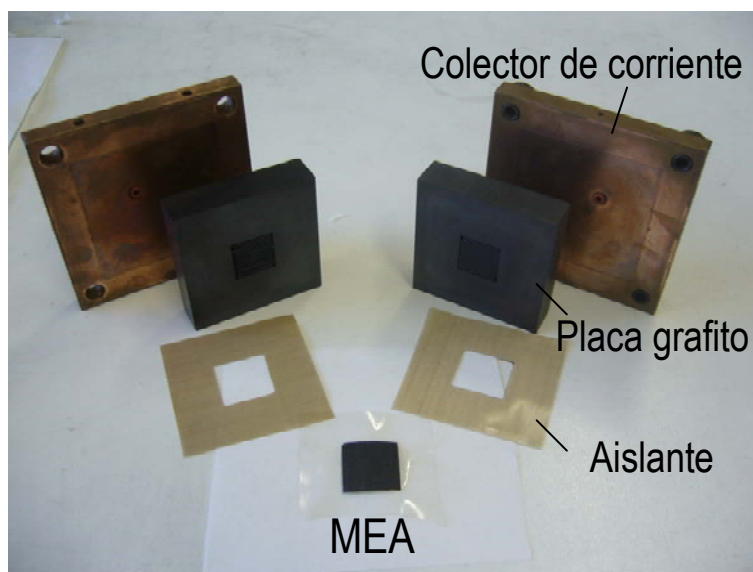


Figura VI.15. Monocelda utilizada en los ensayos, dividida en partes.

Las [figuras VI.16](#) y [VI.17](#) muestran las polarizaciones y las curvas de potencia en monocelda, a 30°C y 60°C respectivamente, alimentando metanol 2M (en agua, 3 mL/min) al ánodo y oxígeno seco (100 cm³/min) al cátodo, para cuatro catalizadores distintos soportados sobre nanofibras de carbono. Indicar aquí que estos catalizadores están

sintetizados mediante microemulsión de cuatro componentes, correspondiéndose con los catalizadores con menor tamaño de cristal (~ 3 nm) en el momento de la realización de la estancia en el ITAE-CNR.

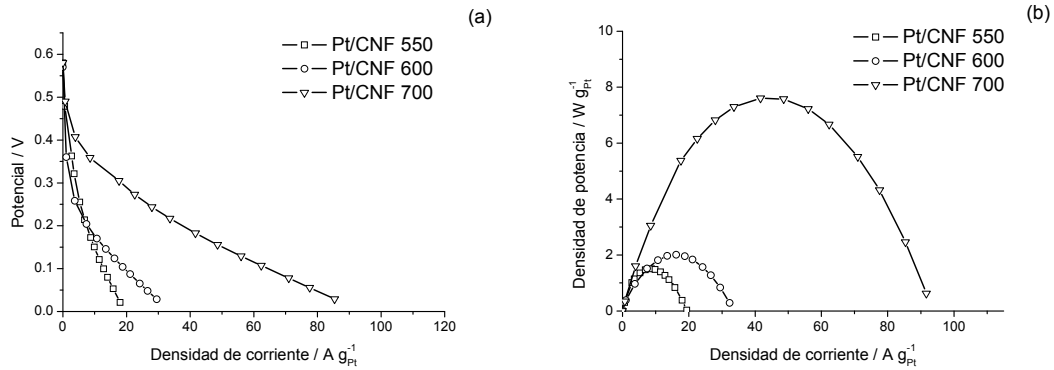


Figura VI.16. (a) Curvas de polarización y (b) densidad de potencia en monocelda a baja temperatura (30°C).

Aunque estos catalizadores no mostraron ser los más activos, debido principalmente a sus relativamente bajos valores de área electroactiva (ECSA entre 3 y 20 m²/g_{Pt}), el estudio permitió analizar la existencia o no de un efecto preferencial de “envenenamiento” por permeación de metanol del ánodo al cátodo, lo que conllevaría la formación de un potencial mixto en el cátodo y, por tanto, una disminución en la densidad de corriente [Aricò, 2001].

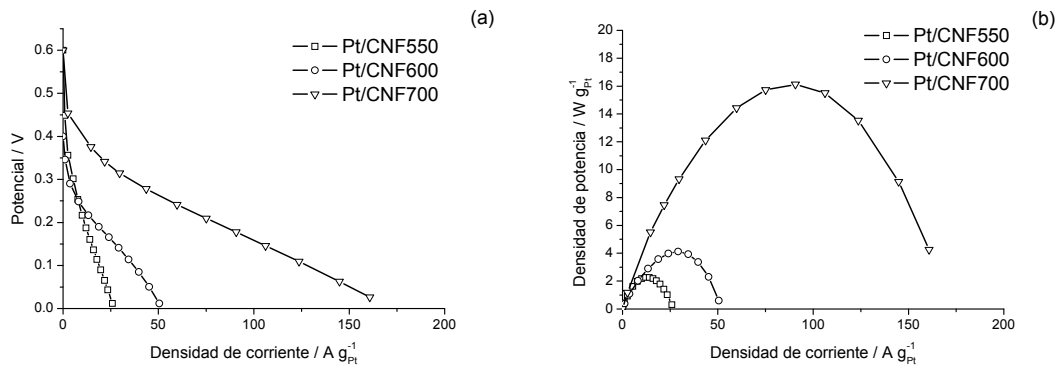


Figura VI.17. (a) Curvas de polarización y (b) densidad de potencia en monocelda a 60°C.

La densidad de corriente ofrecida por estos catalizadores a un potencial dado aumenta según el soporte en el orden CNF550 < CNF600 < CNF700. Este orden creciente de actividad coincide con el obtenido en semicelda (de tres electrodos) como se puede apreciar en las polarizaciones a temperatura ambiente de la figura VI.18.

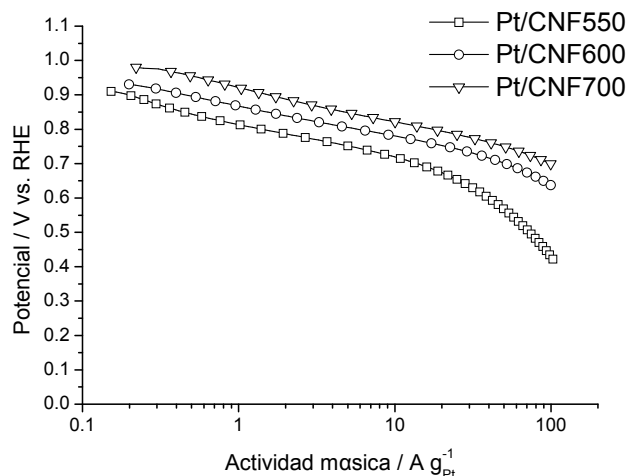


Figura VI.18. Curvas de polarización en semicelda para catalizadores preparados por microemulsión de cuatro componentes, 0,5 H₂SO₄, temperatura ambiente.

En la [figura VI.19](#) se recogen, a modo de comparación, las densidades de corriente medidas en semicelda (SC) y en monocelda (MC) para los tres catalizadores, además del catalizador soportado sobre Vulcan, junto con la densidad de potencia máxima observada en monocelda. Es importante hacer notar aquí que la densidad de corriente determinada en semicelda se corresponde con la obtenida a 0,80 V (vs. RHE, zona de control cinético de la reacción), mientras que la determinada en monocelda se corresponde con la densidad en el punto de densidad de potencia máxima, lo que no quiere decir necesariamente que el potencial existente en el cátodo en el punto coincida con el fijado en semicelda.

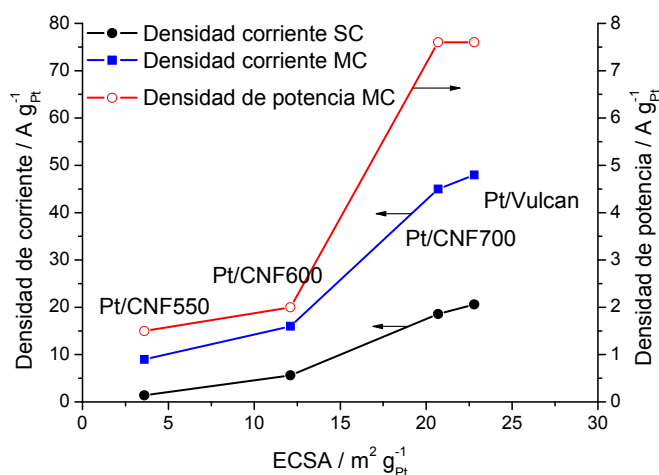


Figura VI.19. Análisis comparativo en función del ECSA de: la densidad de corriente determinada en semicelda (SC) a 0,80 V (vs. RHE) y temperatura ambiente, la densidad de corriente determinada en monocelda (MC) en el punto de potencia máxima, a 30°C, y densidad de potencia máxima en monocelda a 30°C.

Como se puede observar, el aumento del ECSA conlleva mejores prestaciones con una tendencia muy semejante en semicelda como en monocelda, lo cual sugiere que en el cátodo del ensamblaje membrana-electrodos no se está produciendo un efecto preferencial de contaminación por metanol en ninguno de los catalizadores estudiados.

En esta serie de catalizadores, es el soporte CNF700 el que da lugar a la mayor actividad, coincidiendo con su mayor valor de ECSA, y con prestaciones semejantes a las obtenidas con Vulcan.

La [figura VI.20](#) muestra las curvas de polarización en monocelda a baja temperatura de los dos catalizadores más activos, junto con las representaciones de Nyquist, obtenidas por espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS).

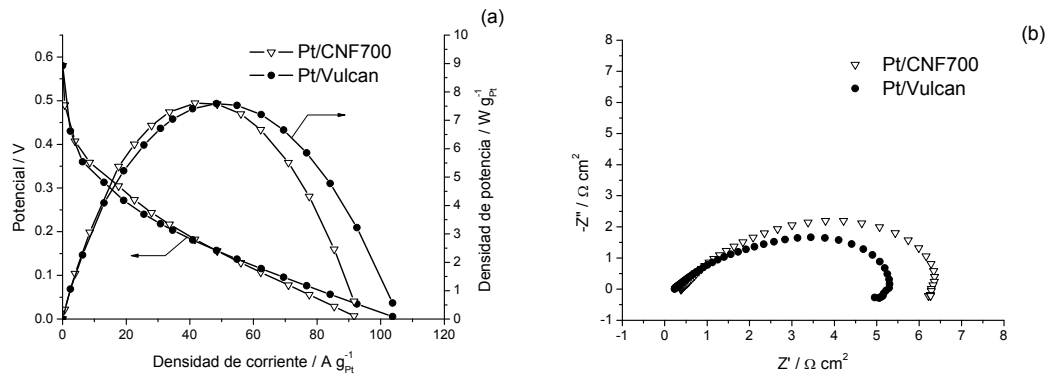


Figura VI.20. (a) Curvas de polarización en monocelda y (b) diagrama de Nyquist para los catalizadores soportados sobre CNF700 y negro de carbono Vulcan.

El catalizador soportado sobre nanofibras, en este caso, muestra un comportamiento similar al soportado sobre negro de carbono Vulcan y derivado de sus valores de ECSA muy parecidos ($21 \text{ m}^2/\text{g}_{\text{Pt}}$ para Pt/CNF700 y $23 \text{ m}^2/\text{g}_{\text{Pt}}$ para Pt/Vulcan). Las resistencias determinadas mediante EIS (valores para $-Z'' = 0$) son comparables entre ambos catalizadores, aunque ligeramente mayores en el caso de CNF700 y especialmente la resistencia a la transferencia de carga, que es de $6,3 \text{ } \Omega \text{ cm}^2$ frente a los $5,2 \text{ } \Omega \text{ cm}^2$ del catalizador soportado sobre Vulcan, que confirman el comportamiento de las curvas de polarización.

Cabe esperar, no obstante, que mayores valores de ECSA, como los obtenidos con el método de microemulsión de tres componentes (del orden de $50 \text{ m}^2/\text{g}_{\text{Pt}}$), den lugar a mejores prestaciones en monocelda, particularmente si el metanol no tiene un efecto específico significativo sobre la reacción de reducción de oxígeno, como se deduce de los resultados de esta sección.

VI.4. CONCLUSIONES

En este capítulo se ha analizado la actividad electrocatalítica de catalizadores de platino soportado sobre nanofibras de carbono en la reacción catódica de pilas de combustible de baja temperatura, esto es, la electro-reducción de oxígeno. Tras estudiar el efecto de las condiciones de medida en semicelda y el efecto del método de síntesis de los catalizadores, se analizaron los electrocatalizadores obtenidos por microemulsión de tres componentes que, además de presentar un tamaño de cristal de Pt óptimo de alrededor de 3 nm, dieron lugar a los mayores valores de área electroactiva en comparación con otras metodologías de síntesis.

El valor máximo de actividad másica (A/g_{Pt}) se obtuvo con el catalizador de Pt soportado sobre nanofibras de carbono sintetizadas a 600°C, es decir, cuyas propiedades texturales están favorecidas en comparación con otras nanofibras de carbono, en tanto que se ha producido a relativamente baja temperatura, pero dando mayor actividad que las CNF obtenidas a menor temperatura (550°C), con lo que se deduce que es necesario un cierto grado de ordenamiento cristalino. Este soporte da lugar al catalizador con mayor área electroactiva ($47 \text{ m}^2/g_{Pt}$). En cambio, la mayor actividad específica (A/m^2_{Pt}) la mostró el catalizador soportado sobre CNF obtenida a 750°C, esto es, con menores defectos estructurales y, al mismo tiempo, peores propiedades texturales (área superficial del carbono y volumen de poro). Esto último es presumiblemente la causa de sus menores valores de área electroactiva ($21 \text{ m}^2/g_{Pt}$), dado que el metal dispone de menor área en el soporte para ser dispersado. Como ocurriera en el estudio de las reacciones de oxidación (*capítulo V*), es necesaria una situación de compromiso entre unas y otras propiedades, que en el caso de la ORR se encuentra con las nanofibras producidas a 600°C ($\sim 150 \text{ m}^2/g_C$, grado de cristalinidad medio y conductividad eléctrica no elevada).

En general, las nanofibras de carbono dieron lugar a catalizadores más activos que los soportados sobre negros de carbono, con entalpías de activación más bajas y actividades másicas hasta dos veces mayores, lo que permitiría reducir la cantidad de platino en el electrodo catódico a la mitad respecto a los catalizadores actualmente soportados en negros de carbono.

Referencias bibliográficas

- Antolini E. Platinum-based ternary catalysts for low temperature fuel cells. Part I. Preparation methods and structural characteristics. *Applied Catalysis B: Environmental*, 74 (2007^a) 324-336.
- Antolini E. Platinum-based ternary catalysts for low temperature fuel cells. Part II. Electrochemical properties. *Applied Catalysis B: Environmental*, 74 (2007^b) 337-350.
- Antolini E., Lopes T., Gonzalez E.R. An overview of platinum-based catalysts as methanol-resistant oxygen reduction materials for direct methanol fuel cells. *Journal of Alloys and Compounds*, 461 (2008) 253-262.
- Aricò A.S., Srinivasan S., Antonucci V. DMFCs: From fundamental aspects to technology development. *Fuel Cells*, 1 (2001) 133-161.
- Aricò A.S., Bruce P., Scrosati B., Tarascon J.M., Schalkwijk W.V. Nanostructured materials for advanced energy conversion and storage devices. *Nature Materials*, 4 (2005) 366-377.
- Aricò A.S., Stassi A., Modica E., Ornelas R., Gatto I., Passalacqua E., Antonucci V. Performance and degradation of high temperature polymer electrolyte fuel cell catalysts. *Journal of Power Sources*, 178 (2008) 525-536.
- 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.
- Baglio V., Di Blasi A., Aricò A.S., Antonucci V., Antonucci P.L., Nannetti F., Tricoli V. Investigation of the electrochemical behaviour in DMFCs of chabazite and clinoptilolite-based composite membranes. *Electrochimica Acta*, 50 (2005) 5181-5188.
- Baglio V., Aricò A.S., Stassi A., D'Urso C., Di Blasi A., Castro Luna A.M., Antonucci V. Investigation of Pt-Fe catalysts for oxygen reduction in low temperature direct methanol fuel cells. *Journal of Power Sources*, 159 (2006) 900-904.
- Bezerra C.W.B., Zhang L., Liu H., Lee K., Marques A.L.B., Marques E.P., Wang H., Zhang J. A review of heat-treatment effects on activity and stability of PEM fuel cell catalysts for oxygen reduction reaction. *Journal of Power Sources*, 173 (2007) 891-908.
- Centi G., Perathoner S. Problems and perspectives in nanostructured carbon-based electrodes for clean and sustainable energy. *Catalysis Today*, 150 (2010) 151-162.
- Damjanovic A., Brusic V. Electrode kinetics of oxygen reduction on oxide-free platinum electrodes. *Electrochimica Acta*, 12 (1967) 615-628.

- Freund A., Lang J., Lehmann T., Starz K.A. Improved Pt alloy catalysts for fuel cells. *Catalysis Today*, 27 (1996) 279-283.
- Gasteiger H.A., Panels J.E., Yan S.G. Dependence of PEM fuel cell performance on catalyst loading. *Journal of Power Sources*, 127 (2004) 162-171.
- Gasteiger H.A., Kocha S.S., Sompalli B., Wagner F.T. Activity benchmarks and requirements for Pt, Pt-alloy, and non-Pt oxygen reduction catalysts for PEMFCs. *Applied Catalysis B: Environmental*, 56 (2005) 9-35.
- Guha A., Zawodzinski T.A. Jr., Schiraldi D.A. Influence of carbon support microstructure on the polarization behavior of a polymer electrolyte membrane fuel cell membrane electrode assemblies. *Journal of Power Sources*, 195 (2010) 5167-5175.
- Hoogers G. Fuel cell technology handbook. CRC Press, ISBN: 978-0-8493-0877-2 (2003).
- Janssen G.J.M., Sitters E.F. Performance of thin-film cathodes for proton-exchange-membrane fuel cells based on high-surface-area carbon supports. *Journal of Power Sources*, 171 (2007) 8-17.
- Joo S.H., Kwon K., You D.J., Pak C., Chang H., Kim J.M. Preparation of high loading Pt nanoparticles on ordered mesoporous carbon with a controlled Pt size and its effects on oxygen reduction and methanol oxidation reactions. *Electrochimica Acta*, 54 (2009) 5746-5753.
- Kim S., Park S.J. Preparation and electrochemical behaviors of platinum nanoparticles impregnated on binary carbon supports as catalyst electrodes of direct methanol fuel cells. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 11 (2007) 821-828.
- Kinoshita K. Particle size effects for oxygen reduction on highly dispersed platinum in acid electrolytes. *Journal of the Electrochemical Society*, 137 (1990) 845-848.
- Kinoshita K. Electrochemical oxygen technology. John Wiley & Sons Inc., ISBN: 978-0-471-57043-1 (1992) Canada.
- Lee K., Zhang J., Wang H., Wilkinson D.P. Progress in the synthesis of carbon nanotube- and nanofiber-supported Pt electrocatalysts for PEM fuel cell catalysis. *Journal of Applied Electrochemistry*, 36 (2006) 507-522.
- 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.
- Mukerjee S., Srinivasan S. Enhanced electrocatalysis of oxygen reduction on platinum alloys in proton exchange membrane fuel cells. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 357 (1993) 201-224.

- Paulus U.A., Schmidt T.J., Gasteiger H.A., Behm R.J. Oxygen reduction on a high-surface area Pt/Vulcan carbon catalyst: a thin-film rotating ring-disk electrode study. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 495 (2001) 134-145.
- 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.
- Peng Z., Yang H. Designer platinum nanoparticles: control of shape, composition in alloy, nanostructure and electrocatalytic property. *Nano Today*, 4 (2009) 143-164.
- 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.
- 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.
- Watanabe M., Sei H., Stonehart P. The influence of platinum crystallite size on the electroreduction of oxygen. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 261 (1989^a) 375-387.
- Watanabe M., Saegusa S., Stonehart P. High platinum electrocatalyst utilizations for direct methanol oxidation. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 271 (1989^b) 213-220.
- Wee J.H., Lee K.Y., Kim S.H. Fabrication methods for low-Pt-loading electrocatalysts in proton exchange membrane fuel cell systems. *Journal of Power Sources*, 165 (2007) 667-677.
- Xu W., Zhou X., Liu C., Xing W., Lu T. The real role of carbon in Pt/C catalysts for oxygen reduction reaction. *Electrochemistry Communications*, 9 (2007) 1002-1006.
- Yu X., Ye S. Recent advances in activity and durability enhancement of Pt/C catalytic cathode in PEMFC. Part I. Physico-chemical and electronic interaction between Pt and carbon support, and activity enhancement of Pt/C catalyst. *Journal of Power Sources*, 172 (2007) 133-144.
- Zheng J.S., Zhang X.S., Li P., Zhu J., Zhou X.G., Yuan W.K. Effect of carbon nanofiber microstructure on oxygen reduction activity of supported palladium electrocatalyst. *Electrochemistry Communications*, 9 (2007) 895-900.
- Zheng J.S., Wang M.X., Zhang X.S., Wu Y.X., Li P., Zhou X.G., Yuan W.K. Platinum/carbon nanofiber nanocomposite synthesized by electrophoretic deposition as electrocatalyst for oxygen reduction. *Journal of Power Sources*, 175 (2008^a) 211-216.
- Zheng J.S., Zhang X.S., Li P., Zhou X.G., Yuan W.K. Microstructure effect of carbon nanofiber on electrocatalytic oxygen reduction reaction. *Catalysis Today*, 131 (2008^b) 270-277.

Zheng J.S., Zhang X.S., Li P., Zhou X.G., Chen D., Liu Y., Yuan W.K. Oxygen reduction reaction properties of carbon nanofibers: effect of metal purification. *Electrochimica Acta*, 53 (2008c) 3587-3596.

Zheng J.S., Wang X.Z., Qiao J.L., Yang D.J., Li B., Li P., Iv H., Ma J.X. Ir-V nanoparticles supported on microstructure controlled carbon nanofibers as electrocatalyst for oxygen reduction reaction. *Electrochemistry Communications*, 12 (2010) 27-31.

CAPÍTULO VII

**DURABILIDAD DE
ELECTROCATALIZADORES SOPORTADOS
SOBRE NANOFIBRAS DE CARBONO**

Este capítulo trata sobre los efectos de la degradación en la actividad catalítica de electrocatalizadores soportados sobre nanofibras de carbono. Gracias a la aplicación de técnicas de degradación acelerada se verá cómo los dos fenómenos de mayor importancia en la durabilidad de los electrocatalizadores en una pila tipo PEM, esto es, la degradación de la fase activa y la corrosión del soporte carbono, afectan en las características y actividad electroquímica de los catalizadores de Pt/CNF. Asimismo, se compararán los resultados obtenidos con materiales de referencia comerciales.

VII.1. INTRODUCCIÓN

Además del elevado coste, la relativamente corta vida de las pilas de combustible de electrolito polimérico es otra importante barrera a superar para su comercialización, tanto en aplicaciones móviles como estacionarias. Mientras que gran parte de la atención investigadora en las últimas décadas se ha centrado en la optimización del rendimiento de las pilas en los instantes iniciales de operación, sólo algunas investigaciones han focalizado esfuerzos en el estudio de los mecanismos de degradación de los diversos materiales que las integran [Borup, 2007; Gasteiger, 2008]. Los componentes de una pila tipo PEM están expuestos a una combinación de fenómenos altamente degradantes: condiciones fuertemente oxidantes, presencia de agua, condiciones ácidas, alta temperatura, altos potenciales electroquímicos, productos intermedios de reacción, la atmósfera altamente reductora en el ánodo, alta corriente eléctrica y elevados gradientes de potencial [Zhang, 2006; Borup, 2007; Schmidt 2009].

Los gobiernos de EEUU, Japón y Europa (principalmente), en sus programas de investigación y desarrollo de pilas de combustible en transporte y aplicaciones estacionarias, coinciden en que es necesario alcanzar durabilidades de unas 5.000 h para aplicaciones móviles y unas 10.000-90.000 horas para aplicaciones estacionarias, bajo condiciones reales de operación [Borup, 2007]. Sin embargo actualmente, estas durabilidades sólo pueden alcanzarse bajo condiciones ideales de laboratorio, y no en condiciones realistas, que incluyen la presencia de impurezas en el aire y en el combustible, arranque y apagado de la pila, cambios bruscos de temperatura y de humedad, y funcionamiento transitorio de potencial.

El rendimiento a largo plazo de una pila de combustible es, en la actualidad, difícilmente cuantificable, dado que no todos los mecanismos de degradación y las interacciones entre ellos son plenamente comprendidos, con lo que es necesaria la investigación individual de sus componentes. Al estar interconectados, los diversos mecanismos de degradación de un sólo componente pueden afectar o iniciar la degradación de otros componentes [Yu, 2007^b; Schmittinger, 2008].

Los procesos de degradación de los distintos componentes son inevitables, si bien pueden minimizarse si se logran comprender los mecanismos que los originan. Entre los fenómenos que influyen en la durabilidad de una pila de combustible de electrolito polimérico se encuentran: la degradación de electrocatalizadores, electrodos, membranas, capas difusoras y placas bipolares, la gestión del agua y del calor en la celda, así como la

contaminación de electrodos, electrocatalizadores y membranas. Los componentes críticos, por su mayor contribución a la pérdida de rendimiento global de la pila, son los electrocatalizadores y las membranas [Cai, 2006; Schmittinger, 2008].

Los mecanismos de degradación predominantes son el sinterizado y/o disolución de los catalizadores basados en platino bajo condiciones de operación altamente dinámicas, la oxidación del soporte carbonoso del catalizador catódico durante el encendido y el apagado de la pila de combustible, y la disminución de espesor de la membrana polimérica, con la posible formación de poros, en condiciones de cambios bruscos locales de humedad relativa [Gasteiger, 2008]. Si bien algunos de ellos pueden minimizarse con un preciso control de las condiciones de operación en la celda, como la presencia de impurezas (controlando la pureza de los gases), las temperaturas y/o humedades extremas o el corte repentino de combustible, otros fenómenos son inherentes al funcionamiento de las celdas, como el apagado/encendido o las variaciones de potencia demandada con el tiempo.

Para una mejora de la durabilidad es necesaria, por lo tanto, una optimización de la microestructura de las capas catalíticas, que además de ofrecer una alta actividad hacia la conversión de combustible y oxidante, debe ser resistente a cambios morfológicos, estructurales y superficiales [Zhang, 2009^a y 2009^b]. Los últimos estudios han evidenciado que la disolución del platino juega un papel fundamental en la pérdida de área electroactiva, especialmente en el cátodo, donde el potencial es superior. El Pt disuelto puede redepositarse sobre partículas de Pt ya existentes para formar partículas de mayor tamaño, o puede difundir hacia lugares del ensamblaje inaccesibles a los reactivos, disminuyendo de este modo el número medio de los denominados sitios reactivos de tres fases (donde confluyen catalizador, conductor protónico y conductor electrónico).

El desarrollo de nanoestructuras carbonosas como los nanotubos o las nanofibras de carbono ha despertado la atención de algunos investigadores no sólo por la posibilidad de incrementar la actividad catalítica, sino porque son más resistentes a la oxidación electroquímica que los negros de carbono comúnmente empleados. Su mayor interacción con el platino es a priori ventajosa en términos de estabilidad [Shao, 2006 y 2007], si bien es un campo relativamente poco explorado.

VII.2. ENSAYOS DE DEGRADACIÓN ACELERADA

Desde el punto de vista de la investigación, el tiempo necesario para el análisis de durabilidad de un catalizador es inaceptable, debido al elevado coste de los ensayos y el tiempo excesivamente prolongado (en el menos exigente de los casos, 5.000 horas para una pila destinada a automoción). En consecuencia, es necesaria la utilización de métodos apropiados para evaluar la estabilidad en un tiempo razonable, y es aquí donde entran en juego las técnicas de degradación acelerada, que consisten básicamente en someter al catalizador a procesos electroquímicos en condiciones extremas durante un periodo de tiempo relativamente corto [Wu, 2008]. Los ensayos de degradación acelerada han sido llevados a cabo en una celda convencional de tres electrodos con el electrodo de difusión de gas (GDWE) descrito en el *capítulo II* y utilizado en el *capítulo VI*, siguiendo dos metodologías distintas.

La primera de ellas consiste en el ciclado continuo de potencial (20 mV/s) entre +0,6 y +1,2 V (vs. RHE) hasta completar un total de 1000 ciclos redox, alimentando un gas inerte (N_2). En este proceso el mecanismo de degradación de mayor contribución es la oxidación-reducción de la fase activa (platino) [Zhang, 2009^a; Wu, 2008]. La región de potencial elegida es aquella en la que el platino es menos estable: a potenciales mayores de +1,2 V (vs. RHE) la formación de óxidos de platino estabilizan la fase activa, mientras que a potenciales inferiores a +0,6 V (vs. RHE) los fenómenos de corrosión son prácticamente despreciables [Stassi, 2009].

La segunda metodología consiste en la aplicación de un potencial relativamente elevado (+1,2 V vs. RHE) y constante durante un tiempo considerablemente prolongado (también alimentando un gas inerte), durante el cual el mecanismo de degradación de mayor importancia es la corrosión del material carbonoso (soporte de carbono). Generalmente, estos dos procesos conllevan una pérdida de actividad que será analizada por medio del análisis de actividad hacia la reacción de reducción de oxígeno (ORR) antes y después de cada proceso de degradación.

VII.2.1. Ciclado continuo de potencial

VII.2.1.1. Catalizadores soportados sobre nanofibras de carbono

En la [figura VII.1](#) se muestran, a modo de ejemplo, algunos de los 1000 ciclos a los que han sido sometidos tres de los catalizadores Pt/CNF, sintetizados por el método de

microemulsión de tres componentes, siguiendo la misma nomenclatura para las CNF que hasta el momento.

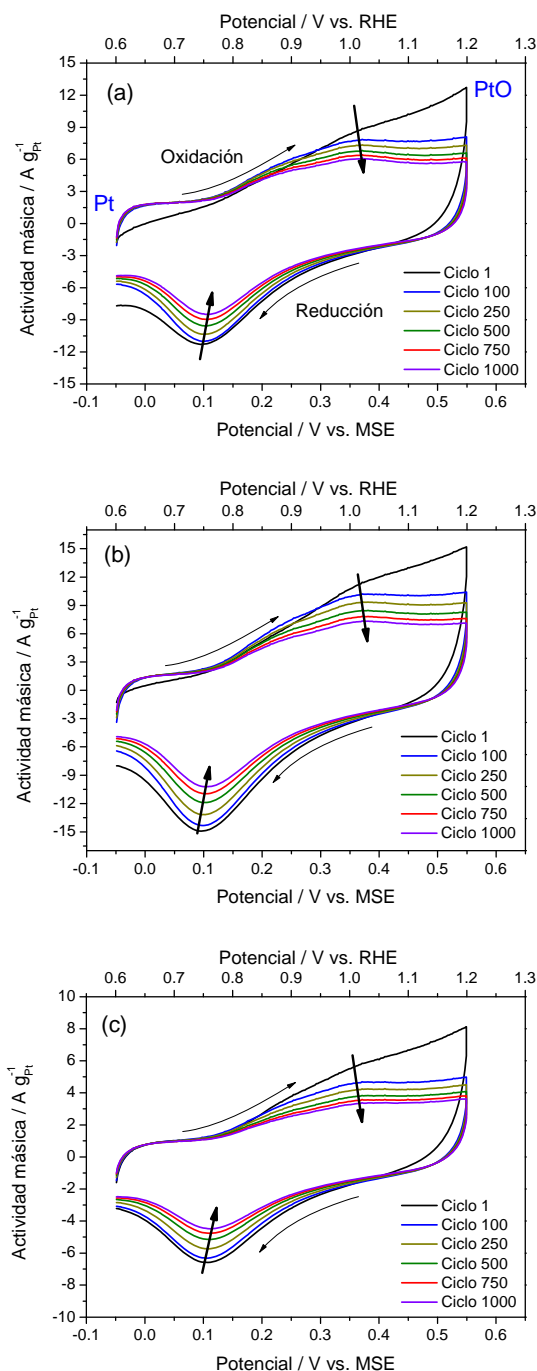


Figura VII.1. Algunos de los 1000 ciclos en los ensayos de degradación acelerada para los catalizadores (a) Pt/CNF550, (b) Pt/CNF650 y (c) Pt/CNF750.

Aunque no se descarta una pequeña aportación de la corrosión del soporte carbonoso (especialmente a potenciales elevados), la mayor contribución a la degradación a temperaturas bajas con este ciclado es la degradación de la fase activa. Durante el proceso

de ciclado de potencial se puede observar claramente como el pico de reducción del PtO a Pt se desplaza hacia potenciales ligeramente más altos, además de hacia densidades de corriente más bajas. El primero de los fenómenos está relacionado con un aumento de la actividad específica (A/m^2_{Pt}) asociado al aumento del tamaño de partícula (sinterizado), mientras que el segundo está relacionado con la pérdida de área superficial electroactiva (m^2_{Pt}), que puede deberse o bien a la disminución de ECSA derivado del aumento del tamaño de partícula, o bien a la disolución del platino. A su vez, el aumento del tamaño de partícula de Pt puede deberse a la movilidad superficial del mismo que da lugar a un fenómeno de coalescencia entre partículas, o a un proceso de disolución y re-precipitación (denominado Ostwald ripening).

En la [figura VII.2](#) se muestra la evolución del pico de corriente de reducción (PtO \rightarrow Pt) con el número de ciclos, para cada uno de los catalizadores de Pt soportado en CNF. Como se puede observar, la tendencia es muy similar entre catalizadores, disminuyendo la actividad másica progresivamente con el número de ciclos. Las diferencias de actividad entre ellos coinciden, como cabe esperar, con las diferencias en área superficial electroactiva (ECSA).

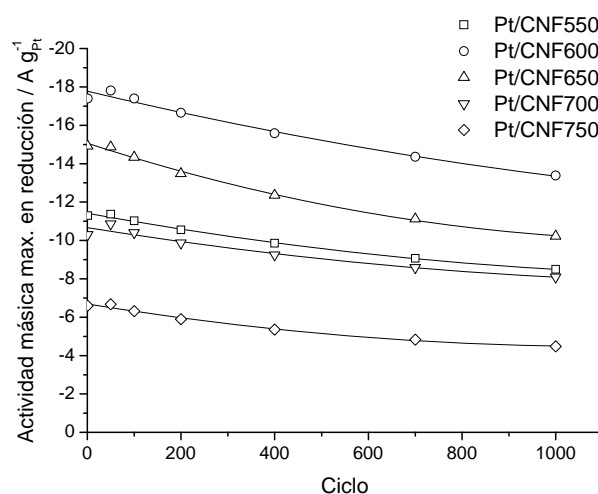


Figura VII.2. Evolución de la densidad de corriente del pico de reducción PtO \rightarrow Pt con el número de ciclos.

La pérdida de ECSA se evaluó mediante voltamperometría cíclica en el electrolito desoxigenado. Un ejemplo de curva voltamperométrica en el electrolito base antes y después del proceso de ciclado continuo se muestra en la [figura VII.3](#), donde la densidad de corriente está normalizada respecto al área electroactiva de Pt antes del procedimiento de ciclado.

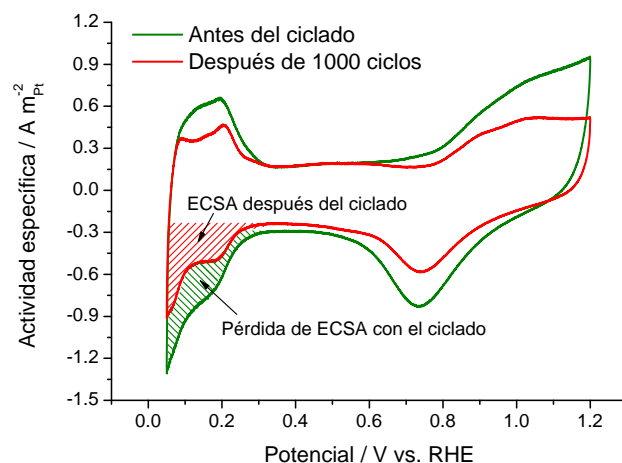


Figura VII.3. Voltamperogramas cíclicos antes y después del ciclado para el catalizador Pt/CNF650. H₂SO₄ 0,5M, 25°C, 20 mV/s.

Las pérdidas en términos de área electroactiva para cada catalizador quedan recogidas en la [figura VII.4](#). Después del proceso de degradación, el ECSA se sitúa entre un 60% y un 80% del valor inicial, con un máximo para el soporte CNF650. En este soporte el carbono presenta valores intermedios de grado de ordenamiento y superficie específica. Un mayor grado de ordenamiento favorece la interacción Pt-C, dando lugar a una menor movilidad de las partículas de Pt y evitando su sinterizado, mientras que una mayor área favorece un mayor distanciamiento promedio entre las partículas, lo cual también previene su aglomeración. No obstante, tras la degradación sigue siendo Pt/CNF600 el de mayor ECSA y, presumiblemente, el de mayor actividad másica.

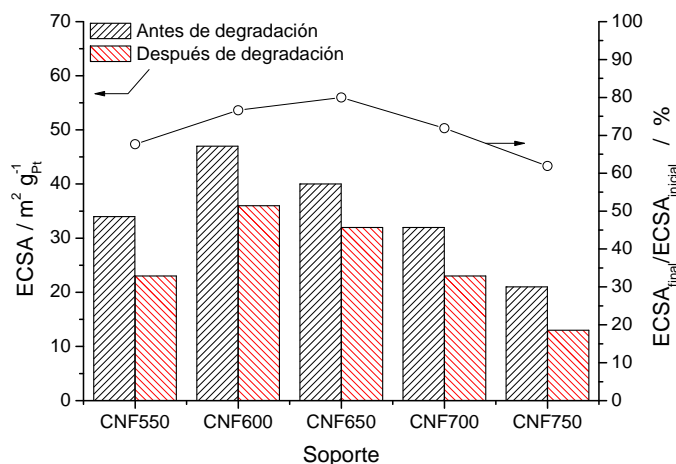


Figura VII.4. Áreas electroactivas antes y después de la degradación y variación respecto al valor inicial en función del soporte utilizado.

En la [figura VII.5](#) se pueden observar los difractogramas obtenidos para el catalizador Pt/CNF700 antes y después del ciclado.

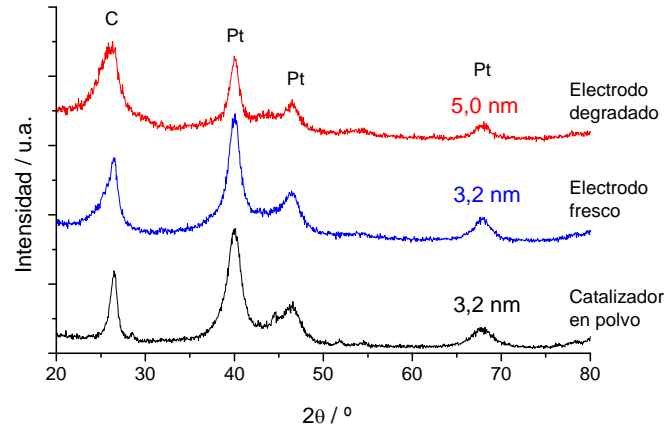


Figura VII.5. Patrones de difracción obtenidos para el catalizador Pt/CNF700, fresco (extraído del electrodo de difusión de gas) y después del ciclado de potencial.

En este caso particular, el tamaño promedio de cristal de Pt aumenta tras la degradación unos 1,8 nm, lo cual implica una reducción de un 36% del área metálica teórica (MSA), desde $88 \text{ m}^2/\text{g}_{\text{Pt}}$ a $56 \text{ m}^2/\text{g}_{\text{Pt}}$. Este valor explica en parte la reducción observada en el ECSA de entre un 20% y un 40%, si bien es cierto que también se observa una disminución de la intensidad relativa de los picos correspondientes al platino respecto al correspondiente al carbono en los electrodos, lo que sugiere que parte del platino se ha perdido por disolución. Este hecho se comprobó mediante análisis EDX de los electrodos antes y después del ciclado. Todos los electrodos mostraron una ligera disminución de la cantidad relativa de platino en el electrodo tras la degradación, alrededor de un 10% inferior para la mayor parte de ellos, y de un 40% para los más severos (Pt/CNF600 y Pt/CNF750), lo que implica que la carga de Pt en el electrodo después del ciclado está entre $0,10$ y $0,14 \text{ mg}_{\text{Pt}}/\text{cm}^2$, en vez de los ca. $0,15 \text{ mg}_{\text{Pt}}/\text{cm}^2$ iniciales.

El efecto de la degradación de los catalizadores se evaluó además mediante la determinación de la actividad en la reacción de reducción de oxígeno (ORR), llevando a cabo polarizaciones en oxígeno puro antes y después del proceso de ciclado. En la [figura VII.6](#) se muestran a modo de ejemplo las polarizaciones en oxígeno para los catalizadores Pt/CNF600 y Pt/CNF700.

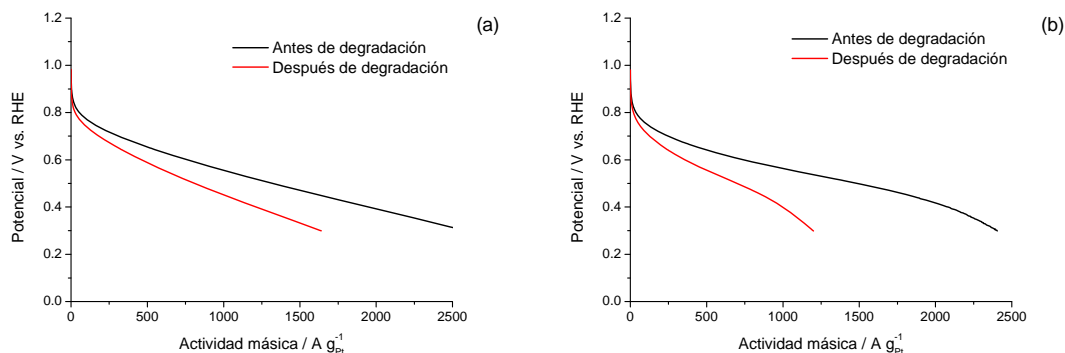


Figura VII.6. Polarizaciones en oxígeno antes y después del proceso de degradación para (a) Pt/CNF600 y (b) Pt/CNF700.

Como cabía esperar, dadas las pérdidas observadas en ECSA, la actividad catalítica después de la degradación es menor que la del electrodo original, fenómeno que se observó en todos los catalizadores. En la [figura VII.7](#) se recogen las actividades másicas en ORR en función de cada soporte, antes y después de la degradación, y en dos zonas de la curva de polarización: zona de baja densidad de corriente (controlada por la activación, 0,85 V vs. RHE) y zona de alta densidad de corriente (donde cobran más importancia las pérdidas óhmicas y por transferencia de materia 0,60 V vs. RHE).

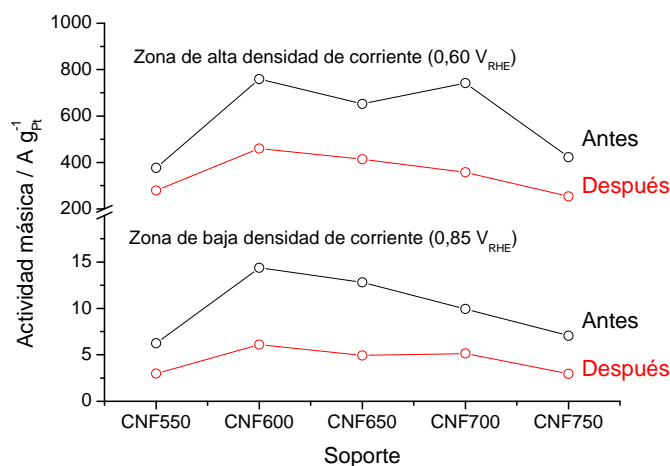


Figura VII.7. Actividad másica antes y después del ciclado de potencial en función del soporte.

Después de la degradación, el catalizador más activo en ORR sigue siendo Pt/CNF600, en concordancia con su mayor valor de ECSA incluso después de ser sometido al proceso de ciclado de potencial. En la [tabla VII.1](#) se recogen algunos parámetros derivados del análisis de actividad catalítica, como la pendiente de Tafel, la

pérdida de actividad (mV) en la zona de control cinético y la pérdida porcentual de actividad másica en las dos zonas de la curva de polarización que hemos diferenciado anteriormente.

Tabla VII.1. Cambios asociados al proceso de ciclado continuo de potencial en catalizadores Pt/CNF.

Soporte	Pendiente Tafel antes mV/dec	Pendiente Tafel después mV/dec	Pérdida de potencial (bdc) mV	Pérdida de actividad (bdc) %	Pérdida de actividad (adc) %
CNF550	68	68	17	52	36
CNF600	74	75	13	58	40
CNF650	70	72	20	61	37
CNF700	74	80	15	48	52
CNF750	72	75	27	58	40

bdc: zona de baja densidad de corriente; adc: zona de alta densidad de corriente.

En primer lugar, cabe mencionar que, después de la degradación, la pendiente de Tafel permanece prácticamente inalterada, lo cual indica que el mecanismo de adsorción no se ve alterado con el ciclado de potencial. Por otro lado, en la zona controlada por la activación (control cinético) vemos que la pérdida de potencial se encuentra entre 13 mV y 27 mV, eliminada la contribución de la caída óhmica, si bien no hay una clara tendencia entre las propiedades del soporte y dicha caída de potencial. Esta pérdida de potencial lleva asociada una pérdida de actividad (A/g_{Pt}) que, en dicha zona controlada por la cinética, se sitúa entre un 48% y un 61%, mientras que en la zona de mayores sobrepotenciales, la pérdida de densidad de corriente se sitúa entre un 36% y un 52%. En líneas generales no se observa una relación entre las propiedades de las CNF y los valores mencionados que haga pensar que unas características concretas de las CNF favorecen la resistencia del catalizador a la degradación por ciclado de potencial. Dado que la magnitud de la degradación es similar para todos ellos, el catalizador que inicialmente presenta la mayor actividad es sencillamente el más activo tras la degradación.

VII.2.1.2. Comparación con materiales comerciales

De modo análogo al análisis de actividad de los dos capítulos anteriores, se analizó la resistencia a la degradación de los catalizadores de Pt soportado en nanofibras de carbono comerciales (Grupo Antolín) y en negro de carbono comercial (Vulcan XC72R),

así como del catalizador comercial E-Tek. En la [tabla VII.2](#) se recogen, a modo de resumen, algunas de las características de dichos catalizadores tras ser sometidos al proceso de ciclado continuo de potencial, en base a todo lo expuesto en la sección anterior.

Tabla VII.2. Cambios asociados al proceso de ciclado continuo de potencial en catalizadores de referencia.

Catalizador	Área electroact. ECSA _f /ECSA _i	Activ. Másica (bdc) j_{deg}/j_0	Pérdida de potencial (bdc)
	%	%	mV
E-Tek	69	78	6
Pt/Vulcan	79	37	33
Pt/Antolín	56	38	42
Pt/CNF600	77	42	13
Pt/CNF700	72	52	15

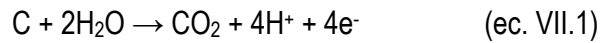
bdc: zona de baja densidad de corriente.

Para estos catalizadores tampoco se observaron cambios significativos en la pendiente de Tafel después de la degradación (no se muestran), como ya ocurriera con los catalizadores soportados sobre CNF. Esto quiere decir que el mecanismo de adsorción permanece inalterado después del proceso de ciclado. Los análisis *post-mortem* de los electrodos por XRD y EDX evidenciaron un comportamiento similar al descrito para las nanofibras de carbono, donde el sinterizado del platino representa la mayor contribución a la pérdida de área electroactiva.

A pesar de que el catalizador sintetizado en laboratorio Pt/Vulcan conserva mejor el área electroactiva que el catalizador comercial E-Tek (79% frente a 69%), la actividad másica tras la degradación, comparada con la inicial (j_{deg}/j_0), es notablemente menor en el primero (37% frente a 78%), lo cual nos indica que, en términos relativos de pérdida de actividad, el método de microemulsión no es tan adecuado para la fijación de las nanopartículas de platino sobre negro de carbono como lo pueda ser el método desarrollado para la síntesis del catalizador comercial E-Tek. En cambio, si comparamos catalizadores sintetizados por el mismo método (microemulsión) sobre los diferentes soportes, algunas de las nanofibras de carbono sintetizadas en este trabajo presentan una mayor resistencia a la degradación que los soportes comerciales (tanto nanofibras como negro de carbono), tanto por su mayor actividad másica como por la menor pérdida de potencial.

VII.2.2. Corrosión del soporte carbonoso

El proceso de corrosión del material carbonoso a elevados potenciales electródicos es conocido desde hace ya varias décadas [Kinoshita, 1973]. Sin embargo, su relación con la degradación en pilas de combustible ha sido mucho menos estudiada. La oxidación electroquímica del carbono tiene lugar mediante dos procesos: la formación de óxidos superficiales y la evolución a CO₂, cuyas velocidades decrecen con el tiempo. A medida que aumenta la cantidad de grupos oxigenados superficiales tiene lugar la evolución de CO₂, que se convierte en la reacción predominante (ambas reacciones son independientes). La reacción de oxidación del carbono a CO₂ en electrolito acuoso ácido se puede generalizar como un proceso de cuatro electrones (ecuación VII.1) [Maass, 2008]:



Aunque esta reacción tiene una cinética muy lenta en el intervalo de temperaturas habitual de una PEMFC, puede afectar seriamente en la durabilidad de las pilas a largo plazo ya que causa el aislamiento eléctrico de las partículas de platino, al separarse éstas del soporte, o puede dar lugar a la aglomeración de las mismas, ambas causando una disminución del área electroactiva. En este sentido se ha encontrado que el grado de grafitización del carbono juega un papel fundamental en la estabilidad del soporte, con los carbonos más ordenados siendo los de mayor estabilidad térmica y electroquímica [Shao, 2007].

VII.2.2.1. Degradación del soporte sin platino

En esta sección se analiza el efecto que tiene la aplicación de un potencial constante en electrodos preparados sólo con el soporte carbonoso. La figura VII.8 muestra la densidad de corriente, normalizada por gramo de carbono, obtenida para nanofibras de carbono sintetizadas a distintas temperaturas, en escala doble logarítmica.

Para ello se utilizó el electrodo de difusión de gas y se prepararon electrodos con una carga de 1,2 mg_C/cm², equivalente a la cantidad de soporte carbonoso de un electrodo preparado con catalizador de Pt/C al 20%, carga 0,3 mg_{Pt}/cm² y un 33% de Nafion[®], sobre la capa difusora hidrófoba comercial (ELAT 1200W) utilizada en los ensayos de actividad hacia ORR. La densidad de corriente de corrosión de dicha capa difusora, compuesta de un

material de carbono (negro de carbono) y politetrafluoroetileno (PTFE o Teflon), que es de unos 2-3 órdenes de magnitud inferior a la de la capa de carbono, se restó de las densidades de corriente obtenidas para cada material.

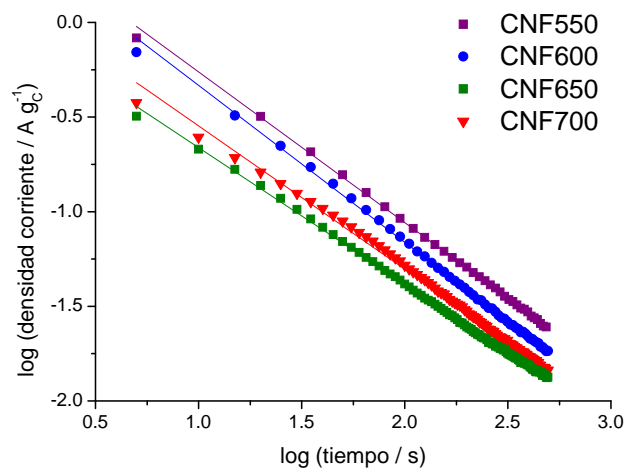


Figura VII.8. Curvas de corriente de corrosión de carbono a 1,2 V vs. RHE y temperatura ambiente.

La corriente de corrosión viene descrita generalmente por la [ecuación VII.2](#):

$$i = kt^n \quad (\text{ec. VII.2.})$$

donde i es la corriente anódica másica (por unidad de masa de carbono) y k y n son constantes [[Antonucci, 1988](#)], ecuación que sigue una dependencia de Arrhenius con la temperatura, así como una dependencia de Tafel con el potencial aplicado.

En la [tabla VII.3](#) se recogen los valores resultantes del ajuste por mínimos cuadrados de los datos experimentales de la [figura VII.8](#) a la [ecuación VII.2](#). En términos de resistencia a la corrosión, o lo que es lo mismo, baja actividad anódica, son interesantes valores bajos tanto de la constante k como del índice n (en valor absoluto). Las nanofibras de carbono con mayor grado de cristalinidad (CNF650 y CNF700) presentan las menores velocidades de corrosión en comparación con las otras dos nanofibras que tienen un menor grado de ordenamiento cristalino (CNF550 y CNF600). En este sentido el mejor soporte es CNF650, a pesar del ligeramente mayor grado de ordenamiento cristalino del soporte CNF700, con una velocidad de corrosión unas dos veces menor que los materiales CNF550 y CNF600.

Tabla VII.3. Ajuste de las curvas de corrosión a parámetros cinéticos.

Soporte	k	n	Pérdida de masa de C en 24 h*
	A/gc s ⁿ		%
CNF550	3,43	-0,80	0,53
CNF600	3,13	-0,83	0,39
CNF650	1,15	-0,72	0,30
CNF700	1,63	-0,76	0,33

* Asumiendo la reacción de la [ecuación VII.1](#).

VII.2.2.2. Degradación del soporte con platino

El platino acelera la degradación del soporte carbonoso, especialmente en sus alrededores, donde la interacción entre metal y soporte es más fuerte [Siroma, 2005 y 2007]. En la [figura VII.9](#) se muestran las curvas cronoamperométricas obtenidas para los catalizadores de Pt soportado sobre nanofibras de carbono, normalizadas con la masa de carbono (soporte) en el electrodo de difusión de gas, y obtenidas a un potencial constante de +1,2 V vs. RHE y 60°C. En este estudio se han utilizado los catalizadores sintetizados por el método de microemulsión de cuatro componentes, dado que en el momento de la realización de los experimentos, eran los de mayor actividad y menor tamaño de cristal de Pt.

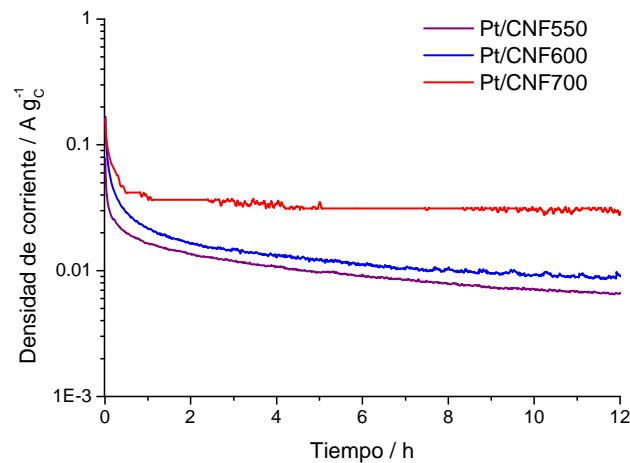


Figura VII.9. Cronoamperometrías en condiciones potencioestáticas (+1,2 V vs. RHE), gas inerte y 60°C.

Cabe destacar que se invierte el orden de velocidad de corrosión entre muestras respecto a los soportes sin platino. Si en los análisis de los materiales sin platino la CNF550 mostraba la mayor velocidad de corrosión, que aumentaba conforme crece el grado de cristalinidad del carbono, en los análisis con platino soportado sobre estos mismos materiales es el soporte con mayor grado de ordenamiento (CNF700) el que da lugar a las mayores corrientes de corrosión. Este hecho sugiere que no sólo es importante el grado de ordenamiento del material carbonoso sino que la interacción entre el mismo y el platino juega un papel fundamental, pudiendo invertirse la tendencia y hacer del soporte con el carbono más ordenado el catalizador que sufre mayor degradación.

En cuanto al comportamiento electroquímico de los catalizadores después del proceso de corrosión, la [figura VII.10](#) muestra a modo de ejemplo las voltamperometrías cíclicas en el electrolito base para Pt/CNF700, después de someter al electrodo a un potencial de +1,2 V vs. RHE durante 24 horas y a 60°C, alimentando N₂ al electrodo de trabajo.

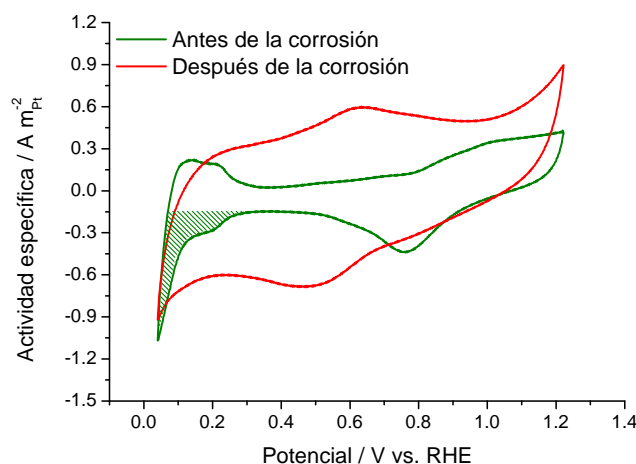


Figura VII.10. Voltamperogramas cíclicos antes y después de 24 horas de corrosión para el catalizador Pt/CNF700. H₂SO₄ 0,5M, 60°C, 20 mV/s.

Los voltamperogramas muestran un claro aumento de la doble capa de Helmholtz, lo cual es indicativo de un aumento del área superficial en el electrodo, además de la generación de grupos superficiales oxigenados [Stassi, 2009]. La aparición del par de picos redox entre 0,45 y 0,65 V vs. RHE posiblemente se deba a la formación de dichos grupos superficiales, cuya naturaleza, según el potencial electroquímico al que aparecen, puede ser de tipo quinona [Ye, 2005]. Todos los catalizadores ensayados, incluidos los basados en materiales comerciales mostraron este comportamiento, con una notable pérdida de área

electroactiva como se deduce de la disminución del área de adsorción de hidrógeno a bajos potenciales.

La pérdida de actividad se evaluó además mediante análisis de las curvas de polarización en ORR después de la corrosión, como se muestra en la [figura VII.11](#) para el catalizador Pt/CNF700.

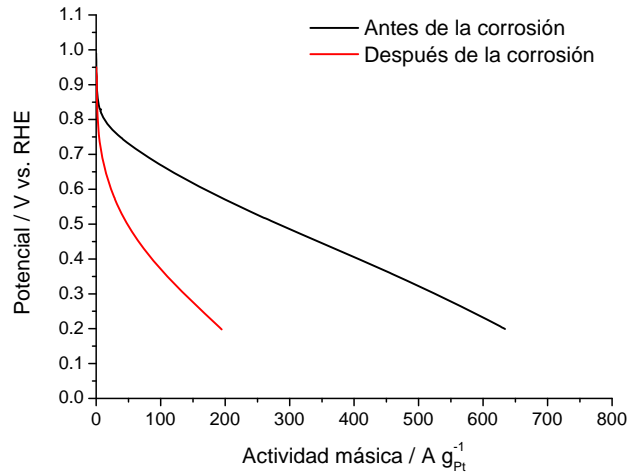


Figura VII.11. Curvas de polarización en O₂ del catalizador Pt/CNF700 a 60°C, antes y después del proceso de corrosión del carbono.

El catalizador presenta una alta pérdida de actividad, especialmente en la zona controlada por la activación, y este comportamiento fue análogo en el resto de nanofibras de carbono. En la [tabla VII.4](#) se resumen los resultados extraídos del análisis de actividad hacia ORR llevado a cabo para algunos de los catalizadores.

Tabla VII.4. Cambios asociados al proceso de corrosión de carbono en catalizadores Pt/CNF.

Soporte	Pendiente Tafel	Pendiente Tafel	Pérdida de actividad (0,85 V _{RHE}) %
	Antes mV/dec	Después mV/dec	
CNF550	81	128	48
CNF600	62	116	74
CNF700	67	106	84

Cabe destacar especialmente los cambios observados en la pendiente de Tafel, que pasan de un mecanismo tipo Temkin (alrededor de 65 mV/dec) a un mecanismo tipo

Langmuir (alrededor de 120 mV/dec), más típico de catalizadores sin soportar que de catalizadores soportados, y responsable de la disminución de actividad hacia ORR observada, especialmente en la zona de control cinético.

Los análisis *post-mortem* por XRD del catalizador Pt/CNF700 dieron un aumento del tamaño de cristal de Pt similar al observado tras el proceso de ciclado continuo (degradación de platino), creciendo de 3,2 nm a 5,1 nm. Este aumento no explica por sí solo la drástica pérdida de actividad hacia ORR. Presumiblemente, el aislamiento de las partículas metálicas debido a la oxidación del carbono en contacto directo con las mismas pueda ser la causa del aumento de la pendiente de Tafel (se comporta como un catalizador no soportado) así como del aumento del sobrepotencial en la región de control por activación de alrededor de 70-100 mV.

La pérdida de actividad másica hacia ORR (%) en la zona de control cinético (0,85 V vs. RHE) es acorde con el incremento de la velocidad de corrosión según el soporte utilizado (CNF550 < CNF600 < CNF700). De este modo, a pesar del mayor grado de cristalinidad de las nanofibras de carbono obtenidas a altas temperaturas, la resistencia del catalizador frente a procesos de corrosión es mayor en nanofibras de carbono con una mayor área superficial.

VII.2.2.3. Comparación de nanofibras de carbono con negro de carbono comercial

El negro de carbono Vulcan XC72R se sometió a los mismos procesos de corrosión que los descritos para las nanofibras de carbono, con y sin platino. En los ensayos sin platino se observa que la velocidad de corrosión del Vulcan se encuentra en una situación intermedia entre CNF600 y CNF700, con una constante k de 2,91 A/g_C sⁿ y un índice n de -0,78. Se deduce por lo tanto que no sólo el grado de ordenamiento cristalino influye en la velocidad de corrosión, ya que en ese caso cualquier nanofibra de carbono, por su mayor grado de cristalinidad, debería experimentar una menor velocidad de corrosión que el negro de carbono. Presumiblemente o bien la presencia del catalizador de crecimiento de CNF (NiCuAl₂O₃) o bien la estructura a nanoescala del material tiene algún tipo de efecto.

Entre los catalizadores de platino, en cambio, es el soportado sobre Vulcan el que experimenta la mayor velocidad de corrosión en comparación con sus homólogos soportados sobre CNF.

Su comportamiento electroquímico es similar (aumento considerable de la doble capa, generación de grupos oxigenados superficiales, etc.) pero con una reducción de la actividad catalítica mucho menor, esto es, la corrosión del material carbonoso en el catalizador soportado sobre Vulcan no conlleva una caída tan drástica de actividad hacia ORR como la observada en los catalizadores soportados sobre CNF. Para ilustrar lo comentado, la [figura VII.12](#) muestra la actividad másica en ORR de catalizadores soportados sobre Vulcan y sobre CNF550 antes y después del proceso de corrosión.

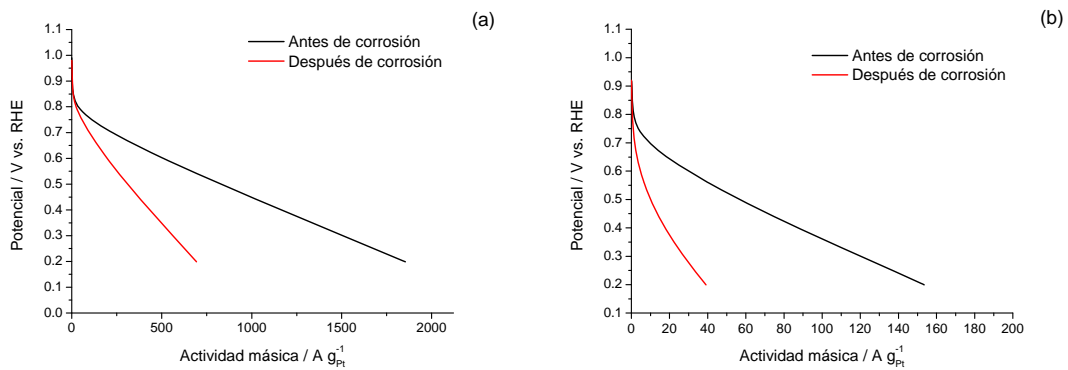


Figura VII.12. Curvas de polarización en O_2 de (a) Pt/Vulcan y (b) Pt/CNF550, a $60^\circ C$, antes y después del proceso de corrosión del carbono.

A pesar de que el catalizador de Pt/Vulcan es el que experimenta la mayor velocidad de corrosión, la actividad catalítica tras ese proceso no disminuye tanto como lo hace en los catalizadores soportados sobre nanofibras de carbono. No obstante, en el momento de realización de los ensayos, los catalizadores probados fueron los sintetizados por microemulsión de cuatro componentes, en los que como se ha visto en el **capítulo V**, la distribución de las nanopartículas de platino en la superficie del carbono se aleja de la idealidad. En este sentido cabe esperar una mayor actividad catalítica tras la corrosión de carbono en los catalizadores sintetizados por microemulsión de tres componentes. En trabajos posteriores se analizará este efecto del método de síntesis del catalizador para discernir y aclarar el comportamiento de las nanofibras de carbono frente a procesos severos de corrosión electroquímica.

VII.3. CONCLUSIONES

Los últimos trabajos acerca de pilas de combustible están resaltando la cada vez más importante tarea de mejorar no tanto la actividad catalítica como la durabilidad de los diversos componentes que componen estos dispositivos. Los electrocatalizadores juegan en este sentido un papel fundamental puesto que sufren las condiciones más agresivas y son más susceptibles a ser degradados.

Una vía para la mejora de la resistencia a la degradación es la utilización de materiales avanzados, como las nanofibras de carbono ejerciendo como soportes electrocatalíticos. Los ensayos de degradación acelerada nos han permitido analizar el comportamiento frente a la degradación tanto de la fase activa (platino) como del soporte (carbono) en un tiempo relativamente corto.

Centrando la atención en la degradación por ciclado continuo de potencial (degradación del platino), los catalizadores experimentan una disminución del área electroactiva de entre 20% y 40% respecto a la inicial, siendo menos acusada en el catalizador soportado sobre CNF sintetizada a 650°C, con propiedades intermedias de cristalinidad y porosidad. Esta pérdida de área electroactiva se debe principalmente al aumento del tamaño de partícula de Pt, que pasa de unos 3 nm a unos 5 nm. No obstante, tras la degradación el catalizador de mayor actividad catalítica sigue siendo aquel que originalmente presenta la mayor actividad, Pt/CNF600, ya que la pérdida de ECSA no es mucho mayor que la de Pt/CNF650.

Idealmente, las nanofibras de carbono representan un material ventajoso en cuanto a resistencia a la corrosión, dado su mayor grado de cristalinidad que los negros de carbono utilizados comúnmente. Este hecho se ha comprobado mediante ensayo de corrosión electroquímica a +1,2 V (vs. RHE) de los materiales de carbono sin platino, donde la velocidad de corrosión aumenta conforme disminuye el grado de ordenamiento estructural del carbono. En cambio, los electrocatalizadores de Pt/CNF muestran una inversión en esta tendencia, siendo el catalizador soportado sobre CNF550, con el carbono de menor grado de cristalinidad, el más resistente a la corrosión. No obstante, la dispersión del platino no es óptima en estos catalizadores, con lo que estudios posteriores confirmarían o desmentirán este comportamiento observado.

A modo de resumen, los catalizadores basados en nanofibras de carbono presentan un mejor comportamiento frente a los procesos de degradación que los negros de carbono,

si bien el método de deposición de las nanopartículas no es óptimo a este respecto y una mayor profundización en este sentido podría dar lugar a catalizadores más resistentes dadas las propiedades *a priori* ventajosas de las nanofibras de carbono. Otras vías para la mejora de la resistencia a la corrosión podrían ser: la utilización de nanofibras de carbono dopadas con un segundo elemento (como nitrógeno o azufre), modificadas para enriquecer su composición química superficial (generación de grupos funcionales) y/o la eliminación del catalizador utilizado para su crecimiento (basado en Ni). Estas vías serán estudiadas con posterioridad con las que se espera la mejora de la durabilidad de los electrocatalizadores, en mayor o menor medida.

Referencias bibliográficas

- Antonucci P.L., Romeo F., Minutoli M., Alderucci E., Giordano N. Electrochemical corrosion behavior of carbon black in phosphoric acid. *Carbon*, 26 (1988) 197-203.
- Borup R., Meyers J., Pivovar B., Kim Y.S., Mukundan R., Garland N., Myers D., Wilson M., Garzon F., Wood D., Zelenay P., More K., Stroh K., Zawodzinski T., Boncella J., McGrath J.E., Inaba M., Miyatake K., Hori M., Ota K., Ogumi Z., Miyata S., Nishikata A., Siroma Z., Uchimoto Y., Yasuda K., Kimijima K., Iwashita N. Scientific aspects of polymer electrolyte fuel cell durability and degradation. *Chemical Reviews*, 107 (2007) 3904-3951.
- Cai M., Ruthkosky M.S., Merzougui B., Swathirajan S., Balogh M.P., Oh S.H. Investigation of thermal and electrochemical degradation of fuel cell catalysts. *Journal of Power Sources*, 160 (2006) 977-986.
- 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*, Springer (2008) 225-233.
- Kinoshita K., Bett J. Electrochemical oxidation of carbon black in concentrated phosphoric acid at 135°C. *Carbon*, 11 (1973) 237-247.
- Maass S., Finsterwalder F., Frank G., Hartmann R., Merten C. Carbon support oxidation in PEM fuel cell cathodes. *Journal of Power Sources*, 176 (2008) 444-451.
- Schmidt T.J. High-temperature polymer electrolyte fuel cells: durability insights. *Polymer Electrolyte Fuel Cell Durability*, Springer (2009) 199-221.
- Schmittinger W., Vahidi A. A review of the main parameters influencing long-term performance and durability of PEM fuel cells. *Journal of Power Sources*, 180 (2008) 1-14.
- Shao Y., Yin G., Zhang J., Gao Y. Comparative investigation of the resistance to electrochemical oxidation of carbon black and carbon nanotubes in aqueous sulfuric acid solution. *Electrochimica Acta*, 51 (2006) 5853-5857.
- Shao Y., Yin G., Gao Y. Understanding and approaches for the durability issues of Pt-based catalysts for PEM fuel cell. *Journal of Power Sources*, 171 (2007) 558-566.
- Siroma Z., Ishii K., Yasuda K., Miyazaki Y., Inaba M., Tasaka A. Imaging of highly oriented pyrolytic graphite corrosion accelerated by Pt particles. *Electrochemistry Communications*, 7 (2005) 1153-1156.

- Siroma Z., Ishii K., Yasuda K., Inaba M., Tasaka A. Stability of platinum particles on a carbon substrate investigated by atomic force microscopy and scanning electron microscopy. *Journal of Power Sources*, 171 (2007) 524-529.
- 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*, 9 (2009) 201-208.
- Wu J., Yuan X.Z., Martin J.J., Wang H., Zhang J., Shen J., Wu S., Merida W. A review of PEM fuel cell durability: degradation mechanisms and mitigation strategies. *Journal of Power Sources*, 184 (2008) 104-119.
- Ye J.S., Liu X., Cui H.F., Zhang W.D., Sheu F.S., Lim T.M. Electrochemical oxidation of multi-walled carbon nanotubes and its application to electrochemical double layer capacitors. *Electrochemistry Communications*, 7 (2005) 249-255.
- 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^b) 145-154.
- Zhang J., Xie Z., Zhang J., Tang Y., Song C., Navessin T., Shi Z., Song D., Wang H., Wilkinson D.P., Liu Z.S., Holdcroft S. High temperature PEM fuel cells. *Journal of Power Sources*, 160 (2006) 872-891.
- Zhang S., Yuan X.Z., Hin J.N.C., Wang H., Friedrich K.A., Schulze M. A review of platinum-based catalyst layer degradation in proton exchange membrane fuel cells. *Journal of Power Sources*, 194 (2009^a) 588-600.
- Zhang S., Yuan X., Wang H., Mérida W., Zhu H., Shen J., Wu S., Zhang J. A review of accelerated stress tests of MEA durability in PEM fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, 34 (2009^b) 388-404.

CONCLUSIONES GENERALES

CONCLUSIONES GENERALES DE LA TESIS

En este apartado de resumen las conclusiones principales extraídas del trabajo desarrollado a lo largo de la memoria.

Las propiedades de las nanofibras de carbono (CNF) pueden ser convenientemente modificadas durante la descomposición catalítica de metano mediante la variación de las condiciones de síntesis: temperatura, composición de gas y velocidad espacial, donde la temperatura es notablemente la variable de mayor impacto. La forma y el tamaño del catalizador basado en níquel determinan la morfología de cada nanofibra individual que, combinado con el efecto de la temperatura y la velocidad de crecimiento, define las propiedades físico-químicas de este tipo de material.

En líneas generales, propiedades texturales como el área superficial y el volumen de poro están favorecidas en la síntesis de CNF a baja temperatura (550°C) y alta velocidad espacial. Por el contrario, el grado de ordenamiento del carbono (cristalinidad y baja densidad de defectos) y las propiedades relacionadas con el mismo (p.e. la conductividad electrónica) están favorecidas mediante la síntesis a relativamente alta temperatura (700-750°C) y la introducción de hidrógeno.

La química superficial de las nanofibras puede modificarse introduciendo grupos oxigenados mediante oxidación química con ácido nítrico, o una mezcla de ácidos nítrico y sulfúrico (para una mayor cantidad de oxígeno). Aunque los carbonilos son el grupo mayoritario, la cantidad relativa de ácidos carboxílicos y fenoles puede incrementarse mediante oxidación a temperatura de ebullición. Algunas de las propiedades de las CNF pueden cambiar de forma significativa, como ocurre con la conductividad electrónica, la cual disminuye con la introducción de oxígeno.

La activación de las nanofibras de carbono con hidróxido de potasio es perjudicial para la estructura fibrosa de las mismas, aumentando el área hasta un 60% mediante la fragmentación de los filamentos. En este sentido, favorecer el área superficial durante la síntesis parece una mejor estrategia que los procedimientos de activación.

Se han soportado nanopartículas de platino y platino-rutenio sobre las CNF mediante un procedimiento de microemulsión. La mayor ventaja de este método, comparado con los métodos convencionales de impregnación, es el control del tamaño de cristal metálico (3 nm para Pt y 2 nm para aleaciones PtRu), con una distribución estrecha de tamaños e independientemente de las características del soporte.

Como regla general, la actividad electrocatalítica depende de las características de las nanofibras de carbono. Se obtiene una actividad catalítica óptima en una situación de compromiso entre las propiedades de las CNF que están favorecidas en su síntesis a baja temperatura y las propiedades favorecidas en la síntesis a alta temperatura. Un elevado grado de cristalinidad del carbono favorece la actividad específica (A/m^2_{metal}), mientras que un alta área superficial favorece la dispersión de las nanopartículas, aumentando de este modo el área superficial electroquímica (m^2/g_{metal}). La actividad másica óptima es por tanto el producto de ambos parámetros y es distinto en cada proceso electroquímico.

La oxidación de metanol, esto es, la reacción anódica en las pilas de combustible de metanol directo (DMFC), está favorecida con el uso de nanofibras de carbono altamente ordenadas. La actividad intrínseca es casi dos veces mayor soportando PtRu sobre CNF sintetizada a 650°C que aquella suportada sobre CNF sintetizada a 550°C. No obstante, es necesaria una mínima área superficial del soporte para obtener una dispersión adecuada y una alta actividad másica, lo que conlleva una ligera disminución de la actividad para las CNF obtenidas a más alta temperatura (700-750°C). Por el contrario, la oxidación de etanol presenta la mayor actividad cuando la aleación de PtRu está soportada en CNF sintetizadas a 600°C, con propiedades texturales mejores.

La reducción de oxígeno, o reacción catódica en pilas de combustible de electrolito polimérico (alimentadas tanto por hidrógeno como por alcoholes) está favorecida en los catalizadores de platino soportado sobre nanofibras de carbono con área superficial relativamente alta, con un máximo de actividad para la CNF obtenida a 600°C. En el caso del platino, el área superficial del soporte es importante para lograr altas áreas superficiales electroquímicas, y de este modo, altas actividades másicas.

La funcionalización de las nanofibras de carbono conlleva un ligero aumento de la actividad electroquímica hacia la oxidación de alcoholes, pero es necesaria una cuidadosa selección de las condiciones de oxidación en función de las propiedades de las CNF. En el caso de nanofibras de carbono altamente ordenadas, la oxidación debe llevarse a cabo con ácido nítrico a alta temperatura.

Los catalizadores soportados sobre CNF y preparados en este trabajo presentan una actividad catalítica mayor que los catalizadores comerciales (E-Tek) y que los catalizadores soportados sobre nanofibras comerciales (Antolin) y preparados por microemulsión. Comparados con los catalizadores soportados sobre negro de carbono comercial (Vulcan) y preparados por microemulsión, los catalizadores de Pt soportados

sobre CNF resultan en una mayor actividad para la reacción de reducción de oxígeno, pero no se observó una mejora significativa para los catalizadores de PtRu soportados sobre CNF respecto al Vulcan.

Se han llevado a cabo ensayos de degradación acelerada. El sinterizado del platino causa una disminución del área superficial electroquímica (entre un 20 y un 40% respecto a la inicial), lo que causa una disminución de la actividad. El catalizador con la mayor actividad inicial es todavía el más activo tras la degradación. En el caso de la corrosión del carbono, se ha observado que la cristalinidad del carbono favorece su resistencia a la corrosión electroquímica cuando se analiza el soporte (sin metal soportado). En cambio, cuando se deposita platino, la fuerte interacción entre el metal y el soporte acelera el proceso de corrosión, y como resultado el catalizador más resistente a la corrosión es el soportado sobre nanofibras con un bajo grado de ordenamiento cristalino.

SUMMARY

**STRUCTURE AND PROPERTIES OF
CARBON NANOFIBERS. APPLICATION AS
ELECTROCATALYST SUPPORT**

S.1. INTRODUCTION

S.1.1. Carbon nanofibers

Novel carbon nanostructures have attracted a great interest as they combine unique properties that are difficult to be found in other conventional materials and, consequently, present the potential to fulfill the requirements of certain applications in fields of social and/or technological concerns like energy, catalysis, and electronics. In the past two decades, the intense research works about carbon nanotubes, fullerenes, graphenes and carbon nanofibers structures has demonstrated the potential of this kind of materials for several applications.

Carbon nanofibers are filaments of nanometer size (diameter from 3 to 100 nm) formed by the stack of graphene layers in a certain orientation. A first and commonly used classification of this kind of material is to divide them into three categories, according to the angle observed between the graphenes and the growth axis ([figure S.1](#)): parallel (angle = 0°), platelet (angle = 90°) and fishbone ($0^\circ < \text{angle} < 90^\circ$) [[Baker, 1989](#); [Rodríguez, 1993 y 1995](#)].

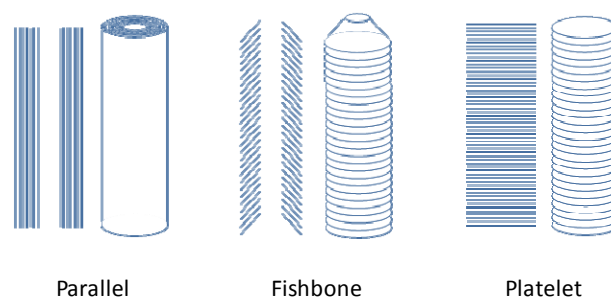


Figure S.1. Simplified representation of the three different types of carbon nanofibers.

It is important to clarify the difference between a carbon nanotube and a parallel carbon nanofiber. Both nanostructures have nanometer diameters (although nanofibers are commonly larger) and may not be perfectly distinguishable by electron microscopy techniques. Whereas a nanotube is formed by a single graphene sheet wrapped into a cylindrical tube (single wall) or several sheets concentrically nested (multi wall), a carbon nanofiber is a more general concept, where the graphenes might not be continuous and it can present either tubular aspect or not. Nevertheless, some controversy is related to this differentiation [[Boehm, 1997](#)].

The synthesis of carbon nanofibers can be carried out by the decomposition of certain hydrocarbons (methane, ethylene, ethane, etc.) catalyzed by metals of the iron subgroup (Fe, Co, Ni), at temperatures in the interval 400°C-1000°C. The initial studies about filamentous carbon were focused on their growth inhibition, as their formation was considered a problem in catalytic processes (Fischer-Tropsch, steam reforming, etc.). However, during the last two decades, the efforts have been directed towards the enhancement of the process yield by means of catalyst composition optimization, reactor design and operating conditions parametric analyses, trying to understand and optimize the carbon deposition, the hydrogen production, or both simultaneously [De Jong, 2000].

Carbon nanofibers are grown in a whisker-like mode by the precipitation of carbon on specific metal surfaces, so the shape of the metal particles and the diffusivity of carbon through them determine the rate of growth, the orientation of the graphene layers and the size of the filament. Besides, the use of doping elements (such as Cu) and textural promoters (metal oxides) leads to the stable and homogeneous growth of carbonaceous filaments [Li, 1998; Reshetenko, 2003].

Carbon presents a turbostratic nature in CNFs, with an interlayer spacing of ca. 0.34 nm, close to that of graphite (0.335 nm), and sometimes they are called (inadequately) graphite nanofibers. Iron and cobalt used as catalysts lead to graphene basal planes in surface (parallel nanofibers), whereas nickel leads to fishbone type carbon nanofibers (platelet nanofibers are less common). The diameter of the filaments depends on the size of the individual catalyst particles [Kuvshinov, 1997; Chen, 2005], which in turn is a function not only of the catalyst composition and synthesis, but also of reaction conditions.

The porosity of carbon nanofibers is the result of the space among filaments, leading to surface areas in the order 50-300 m²/g and, in practice, almost completely external (microporosity is negligible). This is advantageous in terms of diffusivity through the carbonaceous matrix since no micropores impede the flow of gases or liquids [Rodríguez, 1994; Serp, 2003 and 2009]. Actually, the application of carbon nanofibers as catalyst support has centered its attention in liquid phase reactions (e.g. hydrogenation-dehydrogenation), where the mesoporous structure of carbon nanofibers allows a significant reduction of mass transfer resistances [Rodríguez, 1994; Serp, 2003].

S.1.2. Polymer electrolyte fuel cells

Fuel cell technologies have gained an increased interest as energy conversion devices due to their potential to reduce both pollutant emissions and the dependence on fossil fuels. A fuel cell directly converts the chemical energy of a fuel (e.g. hydrogen) into electrical energy by means of electrochemical processes [Carrette, 2001; Hoogers, 2003; Srinivasan, 2006; Aricò, 2010].

Fuel cells are generally classified according to the type of electrolyte into [Hoogers, 2003; Srinivasan, 2006]: alkaline fuel cells (AFC), polymer electrolyte membrane fuel cells (PEMFC), phosphoric acid fuel cells (PAFC), molten carbonate fuel cells (MCFC) and solid oxide fuel cells (SOFC), although the reader can find that polymer electrolyte fuel cells that use alcohols commonly receive a special name (direct methanol or alcohol fuel cells, DMFC or DAFC) [Aricò, 2001].

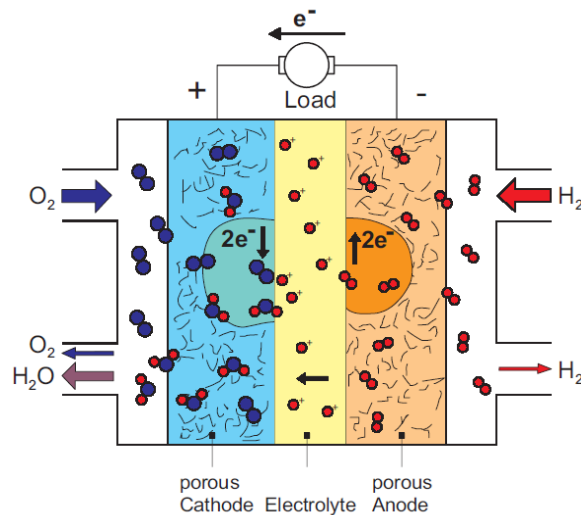


Figure S.2. Basic scheme of a hydrogen/air polymer electrolyte fuel cell (PEMFC) [Carrette, 2001].

The proper choice of a fuel cell is a function of the application characteristics. Generally, MCFC and SOFC (also classified as high temperature fuel cells) are preferred in stationary applications where co-generation of heat and electricity is plausible, and PEMFC and DMFC (also classified as low temperature fuel cells) are appropriate in those applications where power density and quick start-up are more relevant, like automotive or portable devices. The basic structure of a fuel cell consists of two electrodes separated by an electrolyte and externally connected to the energy consumption device, as schematized in figure S.2.

The main drawbacks of this technology that are still needed to be solved, and specifically low temperature fuel cells, are: methanol oxidation and oxygen reduction kinetics improvement (reduction of anodic and cathodic overpotentials), reduce the noble metal quantity in the membrane-electrode assembly (MEA), diminish the methanol cross-over effect, and improve the system durability (particularly electrodes and membranes resistance to degradation).

As a part of the cell's most important element (the MEA), the good gas diffusion electrode (GDE) must present a high number of three-phase boundary reactive sites, this is, sites where the noble metal, the carbon support and the ionomer are in contact.

Currently, carbon blacks are widely used as electrocatalyst support due to the excellent combination of textural and structural properties. The use of novel carbonaceous supports for the electrocatalysis in polymer electrolyte fuel cells has been proposed as a way to improve both catalytic activity and durability [Antolini, 2009]. The physico-chemical properties of the carbonaceous support can greatly affect the electrocatalyst characteristics. High surface area and high crystalline order are known to facilitate the adequate dispersion of the noble metal particles and the electronic transport, resulting in an enhancement of catalyst performance [Antolini, 2003].

Several researchers have obtained a considerable activity improvement with the use of carbon nanostructures as electrocatalyst support [Bessel, 2001; Steigerwalt, 2001, 2002 and 2003; Tang, 2004; Yuan 2004; Lee, 2006; Yang, 2007; Zheng, 2007], presumably due to a combination of several effects, such as a decrease of mass transfer resistance, a preferential orientation of metal nanoparticle crystal faces, and an enhancement of electronic transference.

The purpose of this thesis work is to clarify the relationship between carbon nanofiber properties and the electrocatalytic behavior when used as support, focusing the attention on the two most problematic processes in low temperature fuel cells, in terms of kinetics, that are the reduction of oxygen and the oxidation of alcohols.

S.1.3. Objectives

The general objectives of this PhD thesis can be summarized as:

1. To study the crystalline structure and the physical-chemical properties of carbon nanofibers as a function of synthesis operating conditions: temperature, gas composition and gas space velocity.

2. The functionalization and activation of carbon nanofibers to modify the surface chemistry (oxygen groups) and to increase the surface area and porosity, respectively, analyzing the consequences in their physical-chemical properties.

3. To analyze the electronic conductivity of carbon nanofibers and its dependence with synthesis conditions and chemical post-treatments.

4. To study the behavior of carbon nanofiber-supported noble metals (platinum and platinum-ruthenium) in the electrocatalytic activity towards the anodic reaction of a direct methanol fuel cell, i.e., the methanol oxidation reaction (MOR), and the influence of the carbon nanofiber properties.

5. To analyze the electrocatalytic activity towards the cathodic reaction of a polymer electrolyte fuel cell, i.e., the oxygen reduction reaction (ORR).

6. To determine the durability or degradation resistance of carbon nanofibers as electrocatalyst support in fuel cells.

S.2. SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF CARBON NANOFIBERS

Carbon nanofibers were synthesized by the catalytic decomposition of methane using a nickel based catalyst ($\text{Ni}_{39}\text{Cu}_3(\text{Al}_2\text{O}_3)_4$) prepared by a co-precipitation method. The catalyst composition and preparation were studied in a previous PhD thesis [Echegoyen, 2007]. Basically, a fixed bed quartz reactor was used for the growth of the carbon filaments at different temperatures, gas compositions and space velocities. The aim is to establish a relationship between the growth conditions and the physical-chemical properties of carbon nanofibers.

S.2.1. Carbon nanofiber synthesis

Figure S.3 shows the methane conversion to carbon ($\text{CH}_4 \leftrightarrow \text{C} + 2\text{H}_2$) for the first ten hours as a function of reaction temperature, in the range 550-800°C, as well as the average growth rate of carbon as a function of temperature, relative concentration of methane/hydrogen at the inlet and weight hourly space velocity (expressed in liters, 25°C and 1 atm, per gram of catalyst precursor (cp) and hour).

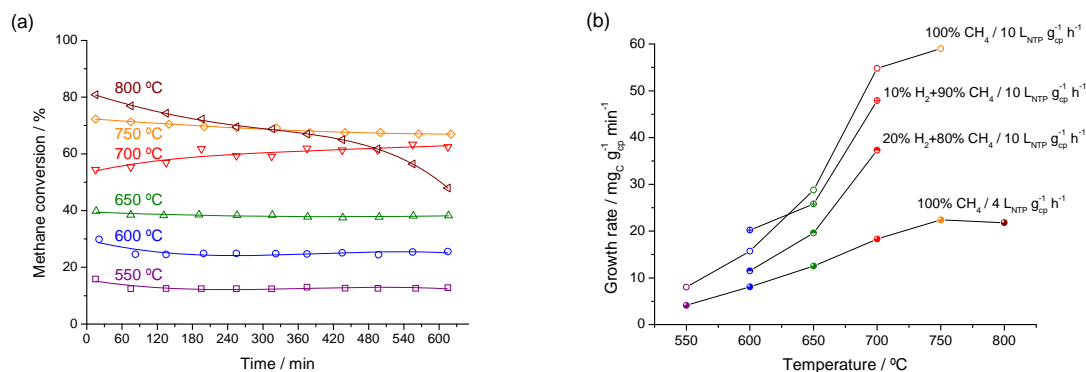


Figure S.3. (a) Methane conversion to carbon as a function of temperature and time on stream (pure methane, $4\text{L}_{\text{NTP}}/\text{g}_{\text{cp}}\text{h}$) and (b) average carbon deposition rate as a function of operating conditions.

The methane conversion (figure S.3 (a)) is stable at all the assayed temperatures excepting 800°C, where the deactivation of the catalyst is clearly observed. As a consequence, the growth rate is approximately constant along the experiment for temperatures 550-750°C, and even for a few tens of hours (up to several hundred grams of carbon per gram of catalyst precursor, not shown). As expected, an increase of reaction temperature leads to higher deposition rates, as represented in figure S.3 (b).

An increase of space velocity also leads to a noticeable increase in growth rate, whereas the introduction of 10-20% of hydrogen entails a slight reduction of this deposition rate. As a result, significant changes in the carbon properties are expected, as will be discussed in the next sections.

S.2.2. Carbon nanofiber crystalline and porous structure

Under the described synthesis conditions, carbon was deposited as highly entangled filaments of nanometer size as was observed by electron microscopy. As an example, [figure S.4](#) shows representative images obtained by scanning electron microscopy (SEM) and high resolution electron microscopy (HRTEM) of two carbon nanofibers.

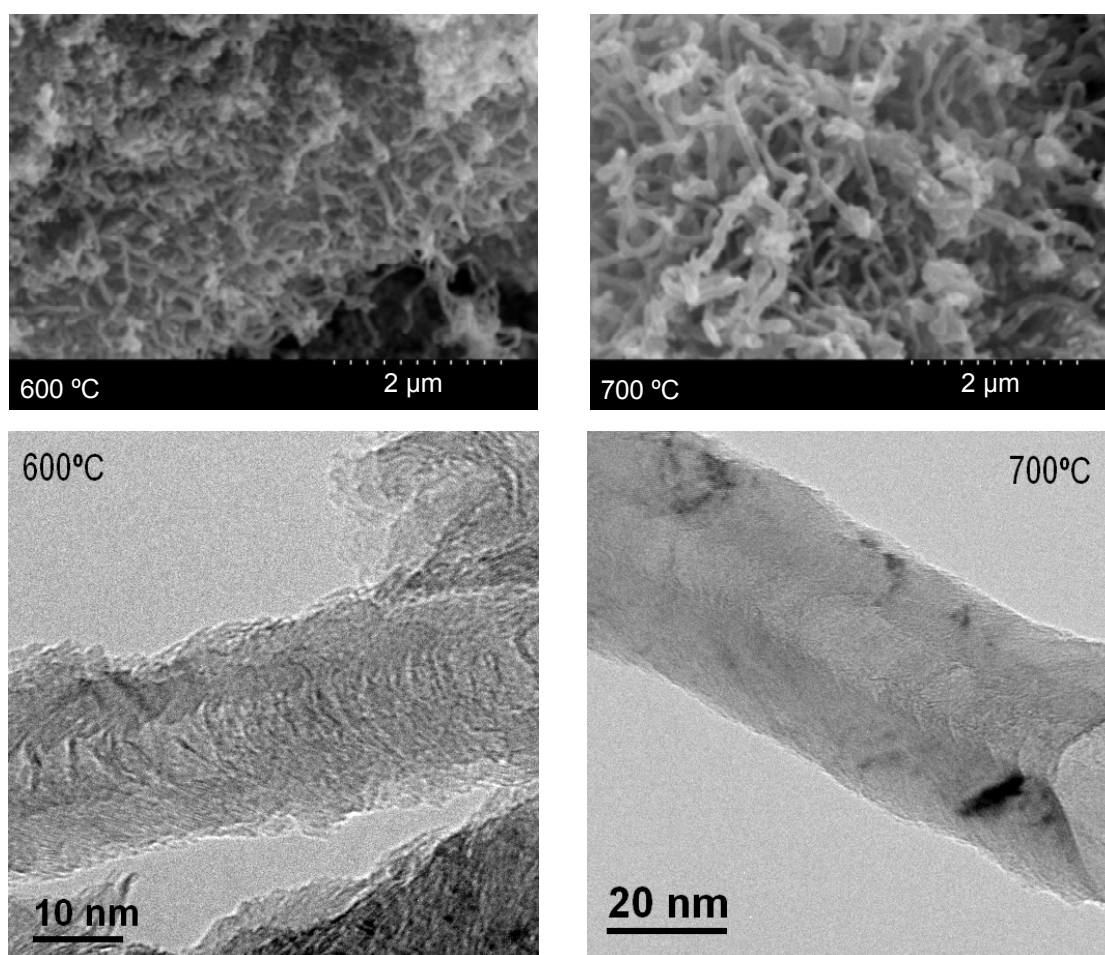


Figure S.4. SEM (above) and HRTEM (below) images of carbon nanofibers obtained at 600°C and 700°C.

Firstly, all the nanofibers are of the fishbone type. The presence of a central cavity was observed in some of the structures in the whole interval of assayed temperatures, more abundant as the temperature increases, due to the influence of the relative rates of

nucleation and diffusion of carbon [Snoeck, 1997]. The diameter of the filaments depends on the size of the catalytic particle [Kuvshinov, 1998], which normally remains at the tip of the nanofiber, and in turn it depends on the reaction temperature. Higher reaction temperatures lead to bigger particles and consequently, a progressive increase of the nanofiber average diameter is observed from 24 ± 11 nm at 550°C up to 63 ± 17 nm at 750°C , as can be observed in figure S.5.

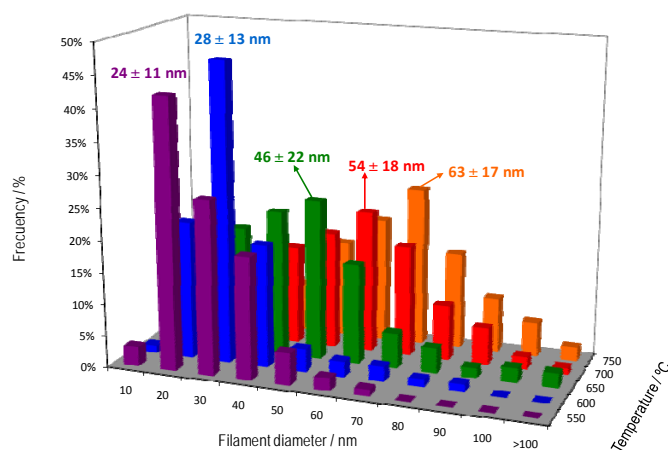


Figure S.5. Carbon nanofiber diameter distributions as a function of synthesis temperature (HRTEM).

Secondly, the angle between the graphenes and the growth axis depends on the shape of the catalytic particle, as graphenes grow parallel to the metal surface (figure S.6). The metal particle adopts a globular shape at low temperatures and a pear-shaped form at high temperatures, leading to a displacement of the graphenes from open angles ($\sim 60^\circ$) to more acute angles ($\sim 23^\circ$) as temperature increases.

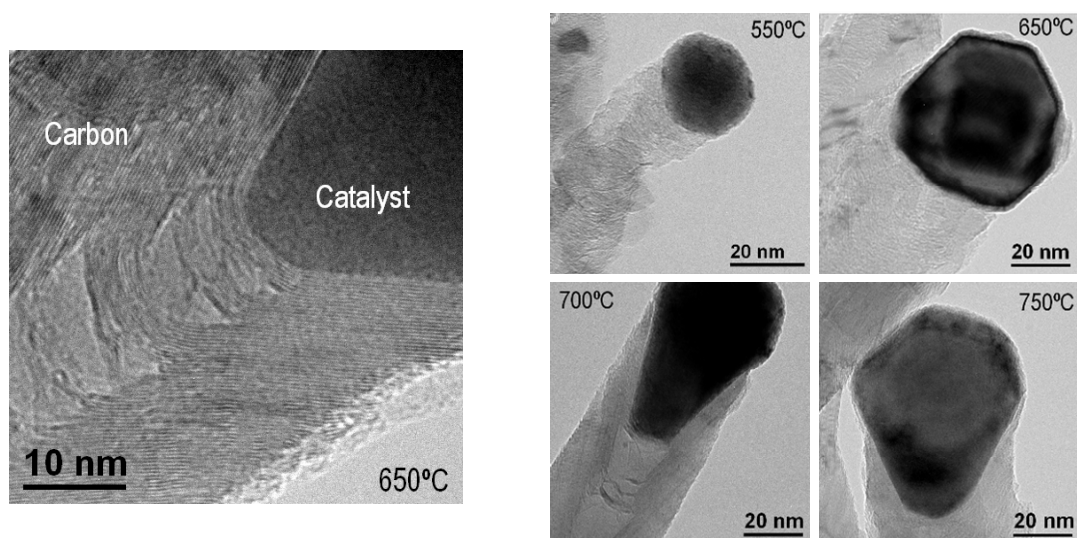


Figure S.6. HRTEM micrographs, left: detail of catalyst-carbon interface; right: different catalyst morphologies.

Temperature was observed to be the most influential parameter on the morphology of CNFs since no significant changes were detected by electron microscopy when introducing H₂/CH₄ mixtures or when growing CNFs at different space velocities.

X-ray diffraction and Raman spectroscopy were used to determine the crystalline order of the carbon nanofibers. Table S.1 summarizes some of the parameters calculated from XRD patterns and Raman spectra for CNFs obtained at different temperatures: $c/2$ is the graphene interlayer distance and L_c and L_a are the crystal domain sizes in c and a directions, respectively. Besides, thermogravimetric analyses in air were conducted and table S.1 also shows the temperature at which the maximum rate of oxidation is achieved for each sample.

According to these results, it can be concluded that carbon crystallinity increases gradually with temperature up to 700°C, this is, the interlayer distance decreases, the crystal domain size increases and the oxidation resistance increases. However, CNFs obtained at 750°C present a slightly lower crystalline degree.

Table S.1. Structural parameters of CNFs obtained by XRD, Raman and TGA.

Synthesis temperature °C	$c/2$ ^(a) nm	L_c ^(b) nm	L_a ^(c) nm	$L_c / (c/2)$ -	Oxidation temperature ^(d) °C
550	0.340	6.4	< 2	19	558
600	0.339	7.8	2.4	23	560
650	0.337	8.6	2.9	26	591
700	0.337	10.2	5.0	30	603
750	0.339	9.4	4.3	28	573

^(a) From XRD C(002) peak, Bragg's law; ^(b) from XRD C(002) Peak, Scherrer's equation; ^(c) from Raman I_D/I_G ratio, Tuinstra-Koenig's equation; ^(d) from TGA experiments in air.

Regarding the effect of hydrogen on the structural parameters (not shown), it was observed that the crystal domain size slightly increases (up to 1.2 nm higher) when introducing CH₄:H₂ mixtures compared to pure CH₄, and the number of defects observed by Raman spectroscopy decreases with the introduction of hydrogen. On the other hand, a higher growth rate induced by higher space velocity leads to a slight decrease in the structural ordering as the interlayer distance increases and the crystal domain size decreases.

Nitrogen physisorption measurements were conducted to analyze the porous structure of carbon nanofibers. Isotherms showed an intermediate shape between type II

and type IV curves (IUPAC), indicating a porous structure with no micropores, where the adsorption takes place in meso- or macropores, typical of this kind of nanostructures [Fenelonov, 1997].

The textural properties of CNFs as a function of synthesis temperature are summarized in table S.2, including the specific surface area (S_{BET}), the pore volume (V_{pore}), the average pore size and the real density.

Increasing temperature leads to a reduction of the specific surface area, as a result of thicker filaments, and to a reduction of pore volume, which is the result of the space among filaments. The pore size distributions are wide and in the interval of mesopores. The real density is close to that of graphitic carbon (2.2 g/cm^3).

Table S.2. Textural parameters of CNFs obtained by nitrogen physisorption and helium pycnometry.

Synthesis temperature °C	S_{BET} (a) m ² /g	V_{pore} (b) cm ³ /g	Pore size (c) nm	Real density (d) g/cm ³
550	173.8	0.540	5.3	2.18
600	149.7	0.396	4.9	2.19
650	123.8	0.377	5.1	2.25
700	94.1	0.220	4.8	2.28
750	99.1	0.217	5.3	2.25

(a) From N₂-physisorption isotherms and BET equation; (b) from N₂-physisorption isotherms; (c) from N₂-physisorption desorption isotherms, BJH model; (d) from He pycnometry.

Neither the surface area nor the pore volume are seriously affected when introducing hydrogen together with methane during the synthesis. However, the synthesis at higher space velocity leads to an increase of pore volume between 35% and 85% with respect to CNFs obtained at low space velocity.

S.2.3. Carbon nanofibers electronic conductivity

Electronic (or electrical) conductivity is of special importance in a wide spectrum of applications from electronics to composites. Carbon materials are electrically conductor due to the presence of delocalized electrons (π orbital) that can freely move throughout the structure. In ordered graphite, the conductivity is anisotropic, with values of $\sim 2.5 \cdot 10^6 \text{ S/m}$ and $\sim 1.0 \cdot 10^4 \text{ S/m}$ in direction parallel and perpendicular graphene layers, respectively

[Maillard, 2009]. Nevertheless, a porous carbon material presents a considerable lower conductivity because there are several resistive contributions: contacts between carbon crystals, contacts between particles (nanofibers in our case) and contacts between grains (aggregates of nanofibers).

Submitting the carbonaceous powder to pressure allows increasing the conductive phase relative volume and, consequently, both the average number of contacts and the apparent electronic conductivity increase. The electrical conductivity was determined applying electrical current scans up to 20 mA and measuring the voltage drop. The electrical resistance is then calculated by Ohm's law, where the system resistance is removed. The conductivity is then obtained from the sample resistance and geometric considerations [Euler, 1978; Celzard, 2002]. Measurement conditions have been optimized for every material as it was observed that the electronic conductivity is strongly influenced by the sample height, this is, the quantity of sample inside the pressurized cylinder. This behavior was also observed by Celzard et. al [Celzard, 2002] in the electronic conductivity measurement of carbon blacks. They ascribe these phenomena as a combination of both the relative importance of the forced orientation of grains by the cylinder walls when low amounts are used, and the inhomogeneity of pressure inside the cylinder when higher quantities are being determined. A maximum value of electronic conductivity appears then at a certain sample amount, as can be observed in figure S.7 for CNF550 and CNF750.

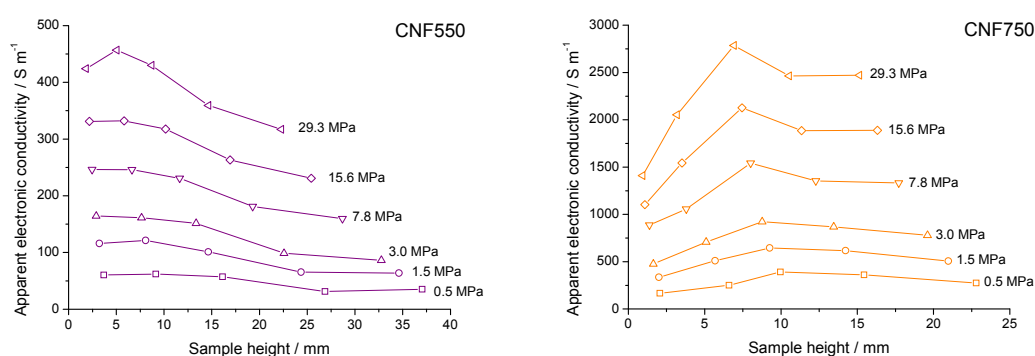


Figure S.7. Influence of sample height on the apparent electronic conductivity for carbon nanofibers synthesized at 550°C (left) and 750°C (right).

Figure S.8 shows the apparent conductivity measurements as a function of applied pressure for the carbon nanofibers synthesized at different temperatures.

Clearly, an increase of the synthesis temperature of CNFs leads to an increase in the apparent electronic conductivity at a given value of applied pressure. Due to the differences

in porosity among these nanofibers, the apparent density differs from sample to sample at a given pressure and, consequently, the compaction degree and the average number of contacts differ among CNFs. Actually, the apparent density increases with the increase of synthesis temperature. This effect is illustrated in the graph at the right of [figure S.8](#), where conductivity values are compared under comparable conductive phase volume fractions.

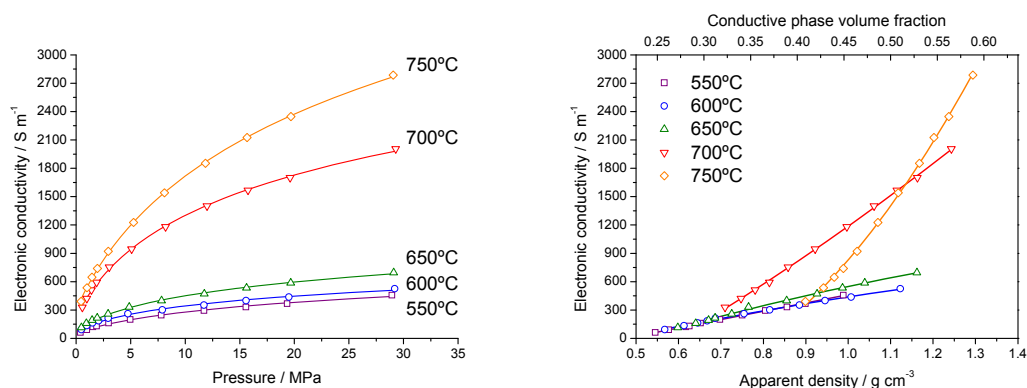


Figure S.8. Electronic conductivity of CNFs synthesized at different temperatures as a function of applied pressure (left) and apparent density (right).

The intrinsic conductivity of CNFs rises exponentially with synthesis temperature, which does not correspond with the progressive increase in the crystalline ordering of carbon observed by XRD, Raman and TGA. This phenomenon suggests that the morphology of the filaments has, together with carbon ordering, an important effect on the electronic conductivity, as the thickness of carbon nanofibers increases with temperature.

An interesting effect of hydrogen introduction on CNF synthesis is the increase of the electronic conductivity. It was observed that a concentration of 10-15% H₂ leads to a maximum value of electronic conductivity, which is about 40-50% higher than the measured for CNFs obtained with pure methane ([figure S.9](#)).

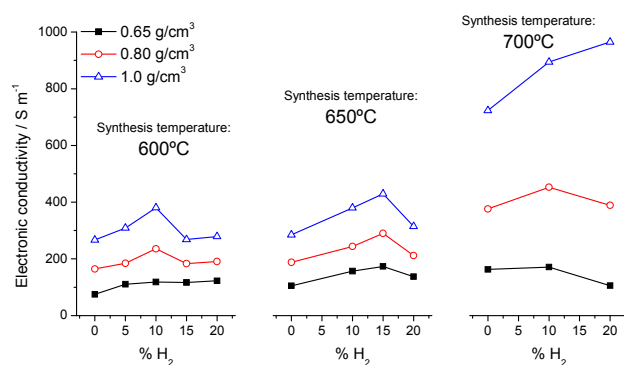


Figure S.9. Effect of hydrogen introduction during CNFs synthesis on their electronic conductivity at three different temperatures and three different apparent densities.

Presumably hydrogen has several effects on CNFs, as it has been indicated in the previous sections. A higher ordering degree is obtained, since an increase in the crystal domain size of carbon is observed, but at high hydrogen concentration the decrease of conductivity could be related to a decrease of the number of contacts between the nanofilaments.

The opposite effect is observed with the increase of gas space velocity. As it has been stated previously, an increase of space velocity leads to an increase in pore volume, and consequently, the average number of contacts among filaments decreases together with the apparent electronic conductivity.

In conclusion, temperature is the most influential parameter regarding the modification of CNF properties whereas hydrogen and space velocity can aid to the enhancement of certain properties of interest, such as the electronic conductivity and the pore volume, respectively. From now on, carbon nanofibers will be labeled as CNF followed by the synthesis temperature in Celsius degrees.

S.3. FUNCTIONALIZATION AND ACTIVATION OF CARBON NANOFIBERS

The hydrophobic and inert nature of carbon nanofibers can result inconvenient for some applications. Surface oxygen groups can be introduced to improve the metal-support interaction and dispersion. In the case of carbon nanostructures, the introduction of oxygen groups is only efficient when strong oxidizing agents are employed [Ros, 2002^a].

On the other hand, despite the several advantages pointed out along this work, carbon nanofibers present a relatively low surface area (80-250 m²/g) compared to other carbonaceous materials, limiting their applicability. A way to increase the surface area but maintaining the integrity of the material is by an activation process. Recent works have shown that surface area can be increased up to 350%, but unfortunately, by means of the creation of micropores (even ultramicropores) that hinder the mass transport in catalytic applications [Jiménez, 2009].

S.3.1. Functionalization of carbon nanofibers

The surface chemistry of carbon nanofibers was modified by means of three different oxidation conditions: mixture (1:1vol.) of concentrated nitric and sulfuric acids at room temperature (labeled as NS-25), or at boiling temperature (labeled as NS-110) and concentrated nitric acid at boiling temperature (labeled N-110). The term “concentrated” refers to the use of 65%wt HNO₃ and 96%wt H₂SO₄ in water. These conditions were selected as a result of a previous work in the research group [Calvillo, 2008].

The surface oxygen content was evaluated by means of temperature programmed desorption (TPD) experiments, monitoring the concentration of desorbed CO and CO₂, between 150°C and 1050°C. CO is associated to the desorption of anhydrides, phenols and carbonyls or quinones (in increasing order of temperature), whereas CO₂ is associated to carboxylic acids, anhydrides and lactones. The estimated composition of these groups was calculated by the deconvolution of TPD profiles [Figueiredo, 1999].

Raw carbon nanofibers present a low initial oxygen content of 1.5-2.6 wt% that increases up to 15.1 wt% as a function of the CNF surface area (CNF700 < CNF600 < CNF550) and severity of treatment (NS25 ~N110 < NS110), as can be observed in [figure S.10](#).

Regarding the nature of the oxygen groups, it is noticeable that oxidizing at high temperature increases the relative quantities of carboxylic acids and phenols, and decreases the amount of carbonyl/quinones. The latter is the most abundant oxygen surface group (27-74%mol.) and its relative amount decreases both increasing the severity of oxidation conditions (NS-25 < N-110 < NS-110) and increasing the carbonaceous surface area (CNF700 < CNF600 < CNF550).

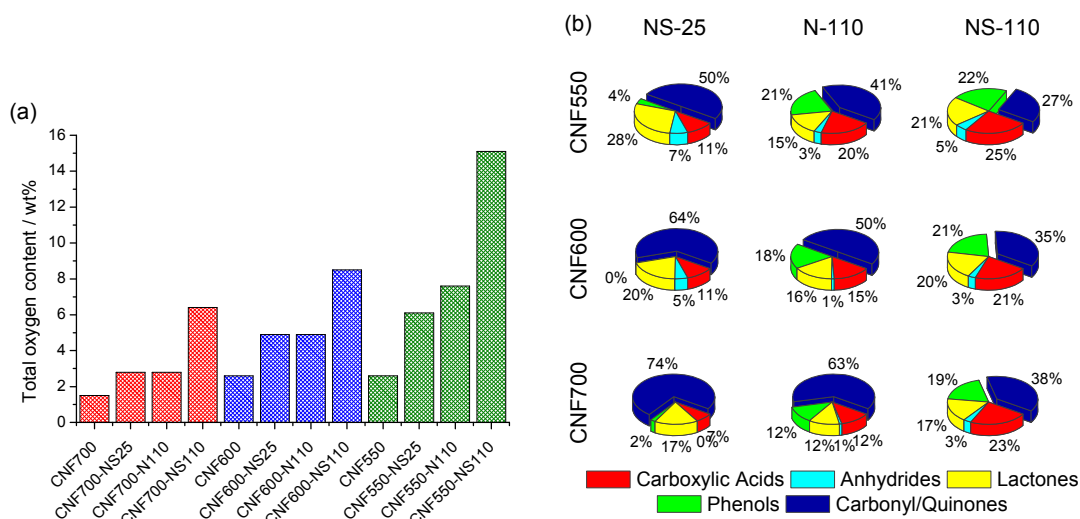


Figure S.10. (a) Total oxygen content and (b) estimated molar composition of the oxygen groups as a function of the type of CNF and the oxidation treatment.

As a consequence of the oxidation treatment, carbon nanofibers are more easily dispersible in a hydrophilic media like water (figure S.11). Another important issue regarding functionalization is the influence of the process on the main characteristics of carbon nanofibers.

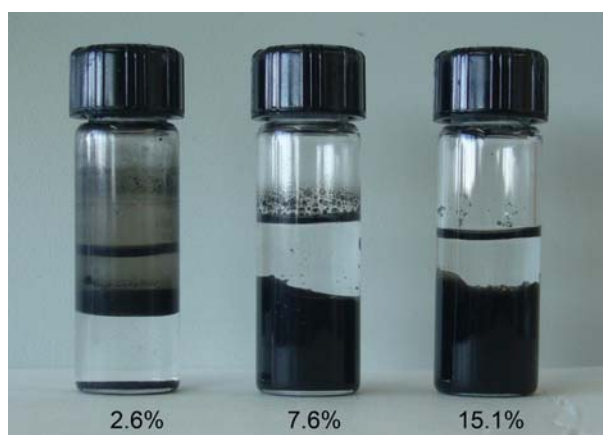


Figure S.11. Effect of oxidation on the dispersion of CNF in water. The upper phase is n-heptane and the percentages indicate the total oxygen weight content.

The original filamentous structure was only affected under severe conditions (NS-110) and, especially, for carbon nanofibers with a low crystallinity (CNF550), resulting in a shortening of the filaments, whereas for the other carbon nanofibers and conditions the original structure was maintained after oxidation. Nevertheless, only CNF550 after NS-110 treatment presents significant changes in the position and width of the C(002) peak in XRD patterns, which means that, generally, the crystalline structure is maintained with functionalization. Raman spectra also confirmed this fact, although a slight increase in the I_D/I_G ratio is generally observed, which indicates a slight increase in the number of defects.

Regarding surface area and pore volume, the results extracted from nitrogen physisorption measurements indicate an increase in surface area between 7% and 20% compared with the values before functionalization, presumably due to the shortening of the filaments [Toebes, 2004^a].

Table S.3 summarizes some of the characterization results extracted from two of the CNFs without treatment (as-grown) and after two treatments (NS-25 and N-110). These two CNFs differ in their physical-chemical properties (CNF550 presents better textural properties, whereas CNF700 presents better structural properties) and the two oxidizing treatments lead to similar oxygen content but different nature of the surface groups, maintaining the original fibrous structure.

Table S.3. Changes experienced by CNFs when submitted to 'NS-25' and 'N-110' oxidation treatments.

Parameter	CNF550			CNF700		
	as-grown	NS-25	N-110	as-grown	NS-25	N-110
Surface area (m ² /g) ^(a)	185	185	209	86	101	93
Pore volume (cm ³ /g) ^(a)	0.72	0.69	0.71	0.30	0.38	0.29
Pore size (nm) ^(a)	7.3	6.9	7.5	5.1	5.1	4.7
c/2 (nm) ^(b)	0.340	0.342	0.343	0.338	0.339	0.338
L _c (nm) ^(b)	5.4	4.5	5.0	10.7	9.9	8.7
L _a (nm) ^(c)	2.5	2.2	2.1	5.0	3.1	3.7
Oxidation temperature (°C) ^(d)	515	584	594	566	591	625

^(a) Nitrogen physisorption; ^(b) XRD; ^(c) Raman; ^(d) TGA in air.

Additionally, the oxidation with acids can be regarded as a purification process since the content of metals (nickel-based catalyst used for the growth of CNFs) is significantly reduced, confirmed by TGA and XRD analyses.

Finally, the effect of oxidation on the electrical conductivity of carbon nanofibers was analyzed. As an example, [figure S.12](#) shows the electronic conductivity of CNFs as a function of the applied pressure (a) and the apparent density (b).

After functionalization, the apparent electronic conductivity decreases for the three CNFs of this work, especially in those high conductor CNFs ([figure S.12](#)). However, different results are obtained depending on the oxidation process. For comparison purposes, the electronic conductivity must be compared among samples with similar packing fractions, that is, in which the average number of contacts between particles of the same size is comparable. As density changes after oxidation, the packing fractions are consequently different between untreated and treated CNFs under the same pressure.

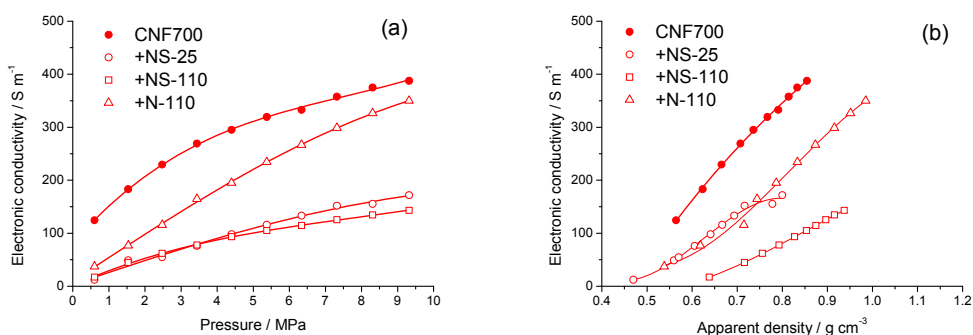


Figure S.12. Electronic conductivity of CNF700 before and after functionalization as a function of (a) applied pressure and (b) apparent density.

At similar density values it can be assumed that similar packing fractions are achieved, as the bulk material structure does not change considerably. In general terms, the oxidation treatment with a mixture of HNO₃:H₂SO₄ at boiling temperature (NS-110) leads to the highest decrease in electronic conductivity and to a noticeable increase in density. This oxidation treatment is responsible of the highest creation of surface oxygen groups, which explains the worse electrical contact between particles. It is also responsible of a considerable increase of density for the three CNFs, possibly due to a partial destruction of particle aggregates in CNF700 and CNF600 and the loss of the original nanofiber structure of CNF550, pointed out in previous discussion.

Oxidation treatments named NS-25 and N-110 present a different behavior with respect to electronic conductivity. Previously it was concluded that both treatments create a very similar total content of oxygen groups, differing on their composition, and maintain the original CNF structure with slight changes in their texture. Nevertheless, density increases after treatment with nitric acid at boiling temperature (N-110) for the three

CNFs, whereas a density decrease is observed after treatment with a mixture of nitric and sulfuric acids at room temperature (NS-25).

With respect to electronic conductivity, apparently N-110 oxidation process is the most conservative oxidizing treatment on CNF700 at the same pressure, by comparison of curves in [figure S.12.\(a\)](#), achieving higher net values than the other two oxidizing treatments. On CNF600 and CNF550, both NS-25 and N-110 oxidation treatments lead to similar conductivity values (not shown). However, considering again the effect of compaction ([figure S.12.\(b\)](#)), the reductions of conductivity at a determined value of apparent density are higher after N-110 treatment than after NS-25 treatment.

To sum up, a high temperature in the oxidation process seems to affect the subsequent electronic conductivity of CNFs in a larger extent than room temperature. From the point of view of the electronic conductivity, oxidizing at room temperature with rather strong acid solutions is a better strategy than increasing the process temperature. Increasing the oxygen content up to 5 wt% entails an important reduction of electronic conductivity. A further oxidation of the carbon surface implies a softer variation in conductivity, but it must be taken into consideration that to achieve larger oxygen contents, a more severe treatment is needed, that is, utilizing higher temperature or increasing the oxidizing character of the reagents, which can even destroy the original structure of the carbon nanofibers.

S.3.2. Activation of carbon nanofibers

Activation treatments are commonly used to increase the porosity of carbon materials, and specifically, the surface area. In our case, activation was carried out by reaction of the carbon nanofibers impregnated with potassium hydroxide (80°C, 2 hours), and subsequent reaction under nitrogen atmosphere at temperatures in the interval 600-800°C. A highly crystalline CNF (CNF700) was used as a first approach.

Three different potassium hydroxide-to-carbon ratios and three different temperatures have been studied. Only when employing a ratio of 3 g_{KOH}/g_C, a significant increase of surface area is observed, with a maximum when activating at 700°C ([figure S.13](#)).

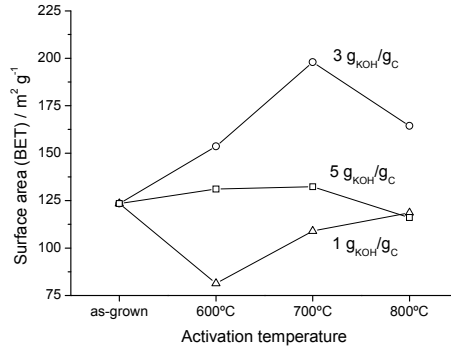


Figure S.13. Variation of specific surface area under different activation conditions.

The increase of surface area is mainly ascribed to the rupture of the original filamentous structure [Yoon, 2004], as can be observed in figure S.14.

The partial gasification of carbon matter implies the fragmentation of the filaments into shorter ones, even presenting a structure more similar to carbon blacks, formed by the aggregation of small spheres. Nevertheless, the pore volume is maintained after activation, with a very similar pore distribution. The morphology changes cause different compaction degrees at an applied pressure over the powder, leading to an increase of the apparent electronic conductivity up to 50% for the most severe activation treatment.

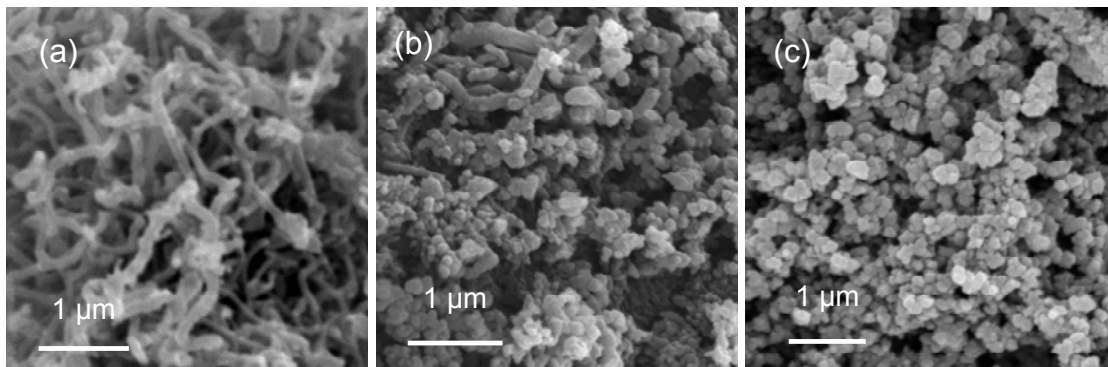


Figure S.14. Effect of activation on the morphology of CNF: (a) original, (b) mild treatment at 600°C and (c) severe treatment at 700°C.

According to XRD patterns and Raman spectra, a slightly lower crystalline degree is observed after the activation process, indicated by a broadening of C(002) peak and by an increase of I_D/I_G ratio. The partial gasification of carbon was confirmed by the decrease of the relative intensity of the peak ascribed to carbon and the peaks ascribed to nickel (from the growth catalyst) in the XRD patterns before and after the activation.

S.4. CNF-SUPPORTED ELECTROCATALYSTS

The synthesis of CNF-supported electrocatalysts will be described in this section. CNFs have been previously characterized and their properties are known to depend on certain synthesis conditions. In the following sections the relationship between these features and the electrocatalytic activity will be analyzed.

S.4.1. Synthesis of CNF-supported platinum and platinum-ruthenium catalysts

For the synthesis of CNF-supported platinum catalysts two methodologies were employed: impregnation and microemulsion, following five different procedures: i) impregnation and reduction with sodium borohydride (Imp-SB) [Lizcano, 2002], ii) impregnation and reduction with formic acid (Imp-FA) [Salgado, 2004], iii) a water-in-oil microemulsion formed by four compounds: n-heptane, water, surfactant and co-surfactant (Mic-4), and iv) a water-in-oil microemulsion formed by three components (without co-surfactant), adding the reduction agent (NaBH_4) before the carbonaceous support (Mic-3.1) or v) after the support (Mic-3.2) [Eriksson, 2004].

Conventional impregnation methods conducted to catalysts with a relatively high platinum crystal size for their application in fuel cells, between 5 nm and 8 nm, as determined by XRD. Moreover, the crystals agglomerate forming bigger platinum particles (figure S.15.(a)) with a low electrochemical surface area ($< 20 \text{ m}^2/\text{g}_{\text{Pt}}$). The reason of these undesired properties is the relatively low specific surface area of carbon nanofibers ($80\text{-}190 \text{ m}^2/\text{g}$) for the metal loading typically required in fuel cells ($20\text{-}40\text{wt}\%$ Pt). Supporting lower concentration of Pt by impregnation (in the order of $5\text{wt}\%$ or less) entails smaller values of Pt crystal size around 1-2 nm [Ros, 2002^b; Toebes, 2004^b]. Unfortunately, in a fuel cell electrode it would suppose a penalty in terms of diffusion resistance as the catalytic layer should be much thicker for a certain metal loading ($\text{mg}_{\text{Pt}}/\text{cm}^2_{\text{electrode}}$).

As an attempt to reduce Pt crystal size, but at the same time maintain Pt concentration ($20\text{-}40\text{wt}\%$), microemulsion methods were assayed, obtaining optimum Pt crystal sizes around 3 nm, independently of the support features and the protocol used, as it mainly depends on the water to surfactant ratio. Nevertheless, the adaptation and optimization of the synthesis protocol to the CNF characteristics was necessary as the distribution of the metal particles on the carbonaceous surface and the platinum uptake

were not optimum at first. As a result of the optimization process (which entailed the synthesis and characterization of ca. 100 catalysts), the protocol labeled Mic-3.2 for a total metal concentration of 20wt% offers the best results in terms of platinum crystal size (3 nm) and electrochemical surface area ($> 20 \text{ m}^2/\text{g}_{\text{Pt}}$), and it was the selected method to prepare Pt/CNF and PtRu/CNF electrocatalysts. Some TEM micrographs can be observed in [figure S.15](#).

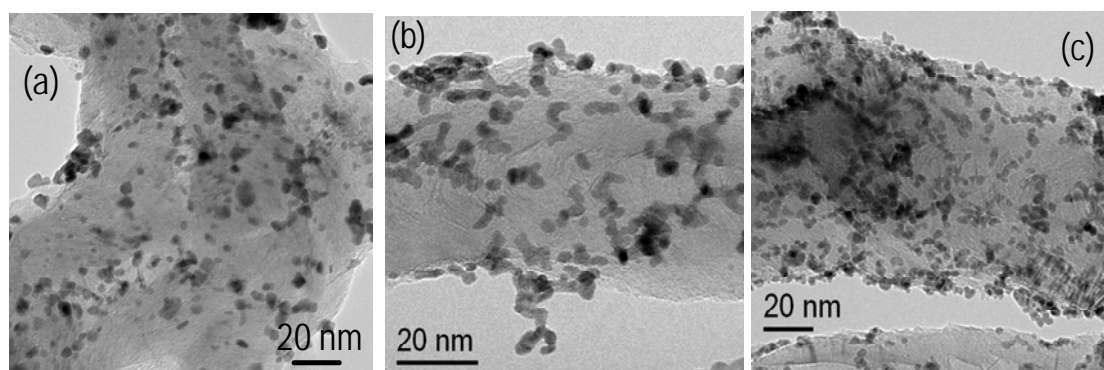


Figure S.15. (a) Pt/CNF700 prepared by impregnation, (b) Pt/CNF700 prepared by microemulsion, (c) PtRu/CNF700 prepared by microemulsion.

The synthesis procedure (Mic-3.2) briefly consists on the preparation of a microemulsion composed by 16.5%vol of polyethylene glycol dodecyl ether (the surfactant, Brij 30TM), n-heptane (as the non polar phase) and the aqueous solution containing the metal precursors (H_2PtCl_6 0.05M and, when necessary, RuCl_3 0.05M), with a ratio of 5 moles of water per mole of surfactant. The carbonaceous support is dispersed on the microemulsion under sonication, and afterwards the reduction agent (NaBH_4) is added directly (as a solid) and very slowly to the previous mixture, under continuous stirring, and left overnight. Subsequently, the catalyst is thoroughly washed with ethanol and water, and dried overnight at 60°C.

[Table S.4](#) shows some of the main characteristics of Pt and PtRu (1:1at.) supported on carbon nanofibers with different properties, indicated by their synthesis temperature, and a total metal concentration of 20wt%. The metal concentration is close to nominal in all cases, as confirmed by EDX and TGA experiments, with an atomic Pt:Ru ratio near to 1:1 in the case of PtRu/CNF catalysts. It is remarkable that Pt crystal sizes are between 3.0 and 3.5 nm, whereas PtRu alloy crystal sizes are between 1.8 and 2.7 nm, smaller than platinum due to the contraction of the lattice parameter when ruthenium is introduced in the fcc structure of platinum.

Table S.4. Pt/CNF and PtRu/CNF electrocatalysts properties, synthesized by microemulsion.

Support	Pt/CNF		PtRu/CNF		
	Pt crystal size (nm) ^a	Pt concentration (wt%) ^{b, c}	PtRu crystal size (nm) ^a	PtRu concentration (wt%) ^{b, c}	Pt:Ru atomic ratio ^b
CNF550	3.5	17	1.9	22	45:55
CNF600	3.2	18	1.8	18	46:54
CNF650	3.5	18	2.0	21	43:57
CNF700	3.2	19	2.3	21	47:53
CNF750	3.1	21	2.7	23	46:54

^a Calculated from (220) peak in XRD patterns; ^b Determined by EDX; ^c Confirmed by TGA.

The electrochemical activity of these catalysts will be analyzed in the next sections by means of different electrochemical techniques including the study of carbon monoxide oxidation, methanol oxidation, ethanol oxidation and oxygen reduction. The aim is to analyze the influence of CNF properties on performance to decide which support is preferable for the catalysts of a fuel cell.

Additionally, the catalytic activity will be compared with commercial materials: commercial catalysts (E-Tek, 20wt% Pt/C and 20wt%, 1:1at. PtRu/C) purchased to Cabot and supported on the state of the art carbon black (Vulcan XC72R), commercial carbon black (Vulcan XC72R) and commercial carbon nanofibers (purchased to *Grupo Antolin Ingeniería* in Spain) will be used for the synthesis of catalysts by the described microemulsion procedure.

S.5. CNF-SUPPORTED ELECTROCATALYSTS FOR THE ANODE

The improvement of the methanol oxidation kinetics in the so-called direct methanol fuel cells (DMFC) is one of the targets for the implementation of this technology in portable devices [Aricò, 2010]. The use of ethanol instead of methanol has gained interest as it has a higher energy density (about 30% higher), is not toxic and can be easily produced from biomass. Unfortunately, the kinetics of ethanol oxidation reaction (EOR) is even slower than methanol oxidation reaction (MOR).

The catalyst support is not a mere inert material to disperse the active phase, it can also interact electronically with the metal [Yu, 2007; Antolini, 2009]. During the last decade CNFs have been studied as catalytic supports giving place to improved performance in the oxidation of methanol [Bessel, 2001; Steigerwalt, 2001, 2002 and 2003]. This work deals with the influence of CNF properties on the electrochemical performance.

S.5.1. Electro-oxidation of carbon monoxide and electrochemical surface area

Carbon monoxide oxidation is a reaction of special interest in the field of fuel cells to determine the electrochemical surface area (ECSA), and to study the reactivity towards the oxidation of CO [Sarma, 2009]. Carbon monoxide can be present in the hydrogen stream, poisoning the Pt catalysts (H₂-fueled fuel cells) [Igarashi, 1995], or as a reaction intermediate in the oxidation of alcohols (direct alcohol fuel cells), which generally defines the rate determining step [Aricò, 2001].

The electrochemical characterization was carried out in a conventional half-cell using a three-electrode assembly and an Autolab potentiostat-galvanostat. The working electrode is composed by a mixture of the electrocatalyst and the ionomer (Nafion) deposited as a thin layer on a pyrolytic graphite disk (working electrode, 7 mm diameter). A large area pyrolytic graphite rod served as the counter electrode, and a reversible hydrogen electrode (RHE) system was used as the reference electrode. A 0.5M H₂SO₄ aqueous solution served as electrolyte.

The oxidation of CO by Pt/CNF catalysts was observed to depend on the catalyst synthesis method, being favored when the microemulsion method is used, this is, the oxidation occurs at more negative potentials. Obviously, PtRu/CNF catalysts oxidize carbon monoxide at a more negative potential than Pt/CNF catalysts (around 0.1-0.2 V

difference) due to the effect of ruthenium (favored adsorption of oxygen species that oxidize CO). However, the effect of the support properties or the surface chemistry is not as important as catalysts synthesis method, with differences among supports in the order of 60 mV. Figure S.16 shows the voltammograms corresponding to the CO stripping of the PtRu/CNF electrocatalysts, compared to PtRu supported on Vulcan carbon black by microemulsion. Nevertheless, it is noticeable that using highly ordered CNFs (CNF650 to CNF750) favors CO oxidation compared to CNFs obtained at low temperature (CNF550 and CNF600).

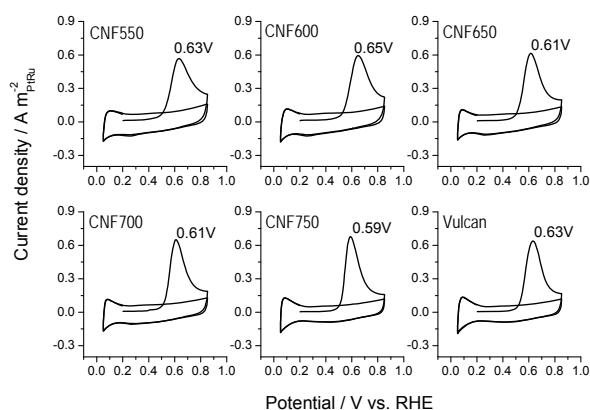


Figure S.16. Carbon monoxide oxidation of PtRu catalysts supported on different CNFs and compared to the one supported on Vulcan.

Regarding the electrochemical surface areas (ECSAs) calculated by CO stripping experiments, considering $4.2 \text{ C/m}^2_{\text{metal}}$, figure S.17 shows the values obtained for the different Pt/CNF and PtRu/CNF catalysts as a function of the support BET surface area.

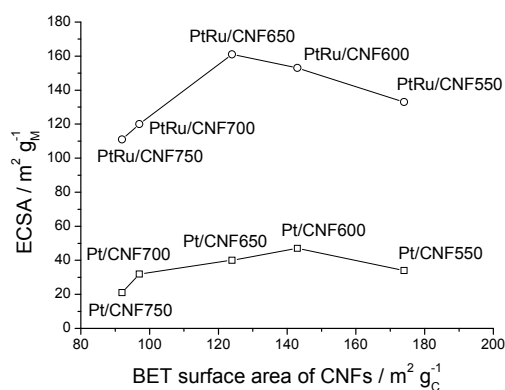


Figure S.17. Electrochemical surface area (ECSA) of Pt/CNF and PtRu/CNF catalysts as a function of the support surface area (BET).

An increase of the specific surface area of the support leads to an increase of the electrochemical surface area of the catalyst, due to a better distribution of particles on the surface, up to a certain value, from which the ECSA decreases. Presumably the surface structure of carbon plays an important role in the dispersion of the nanoparticles, and a certain ordering degree combined with a high surface area are needed for an appropriate dispersion of the active phase. PtRu catalysts present considerably higher ECSA values ($110\text{-}160\text{ m}^2/\text{g}_{\text{PtRu}}$) compared to Pt catalysts ($20\text{-}50\text{ m}^2/\text{g}_{\text{Pt}}$), according to the smaller particles of PtRu alloy.

S.5.2. Electro-oxidation of methanol

The catalytic activity towards the methanol oxidation reaction (MOR) was studied in the electrochemical equipment described in the previous section, using a deaerated 2M methanol in 0.5M sulfuric acid as electrolyte. Only the most relevant results concerning PtRu/CNF electrocatalysts will be analyzed for clarity because, as expected, Pt/CNF catalysts performed a lower activity. The study of Pt/CNF catalysts served to analyze and optimize the different synthesis methods for the characteristics of CNFs.

Figure S.18 shows the cyclic voltammograms corresponding to the oxidation of methanol (room temperature) for carbon nanofibers, synthesized at different temperatures, used as support for PtRu.

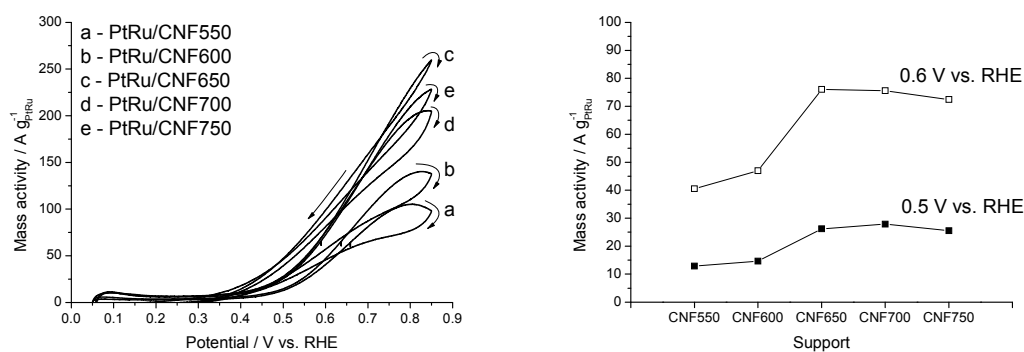


Figure S.18. Methanol oxidation voltammograms for PtRu catalysts supported on different CNFs. 2M CH₃OH in 0.5M H₂SO₄ at 25°C and scan rate = 20 mV/s.

Regarding CNF properties, the mass activity towards MOR increases with the carbon crystalline degree up to a maximum for CNF650, and then slightly decreases for CNF700 and CNF750, due to the lower ECSA values of the latter. Nevertheless, the

highest values for the specific activity ($230 \text{ mA/m}^2_{\text{PtRu}}$ at $0.5 \text{ V}_{\text{RHE}}$) are obtained for PtRu/CNF700 and PtRu/CNF750, but their lower ECSA caused by the low specific surface area of the supports results in a similar mass activity for PtRu supported on CNF650, CNF700 and CNF750. These results indicate that the carbon structural ordering is important to obtain a high specific activity but, as it implies a low ECSA, the mass activity is lower with respect to supports with a compromise of both characteristics.

Compared with commercially available supports and catalysts, CNF present a significant improvement of the MOR activity when compared to PtRu/C (E-Tek) and to PtRu/CNF-Antolin (CNF-Antolin is a commercial carbon nanofiber), but yet lower activity (ca. 36% lower) than the PtRu/CB-Vulcan synthesized by microemulsion in our laboratory. Figure S.19 summarizes the electrocatalytic activities of both Pt and PtRu catalysts supported on CNFs and carbon blacks, together with E-Tek commercial catalysts.

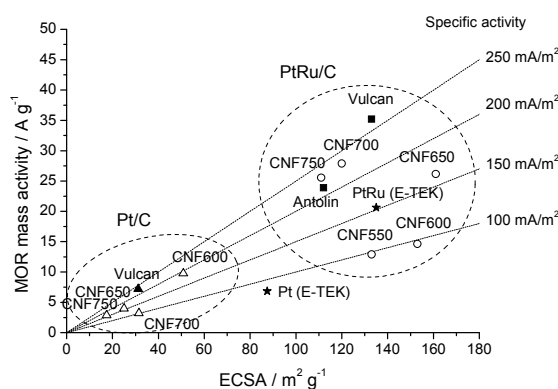


Figure S.19. MOR mass activity for different Pt/C and PtRu/C catalysts as a function of their ECSA. 0.5 V vs. RHE.

As expected, PtRu/C catalysts perform higher current density towards MOR than Pt/C catalysts. Focusing on PtRu/CNF catalysts, the increase of the CNF synthesis temperature leads to a considerable increase of the specific activity, from ca. $100 \text{ mA/m}^2_{\text{PtRu}}$ for CNF550 and CNF600, up to ca. $230 \text{ mA/m}^2_{\text{PtRu}}$ For CNF700 and CNF750. Compared to PtRu/C E-Tek with ca. $150 \text{ mA/m}^2_{\text{PtRu}}$ and to PtRu/Vulcan with ca. $260 \text{ mA/m}^2_{\text{PtRu}}$, CNF-supported catalysts present an intermediate specific activity.

Current-time curves were also recorded in order to check the performance of the catalysts towards MOR under potentiostatic conditions. Figure S.20 shows the chronoamperograms obtained applying 0.5 V (vs. RHE) at 25°C in 2M methanol solution prepared in the base electrolyte. According to the cyclic voltamperograms, the CNF-supported catalyst with the highest activity is PtRu/CNF650, about 15% lower than PtRu

supported on Vulcan by microemulsion, but 50% higher than commercial PtRu/C (E-Tek). However, slight differences are found in terms of stability among CNFs. CNF-supported PtRu activity decreases about 2% after 15 minutes whereas the commercial catalysts present activity losses between 5% and 10% for the same conditions.

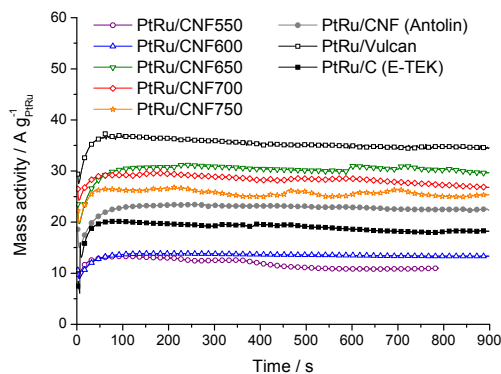


Figure S.20. Current-time curves recorded in methanol for the PtRu/C catalysts, including commercial materials.

When CNFs are functionalized and used as supports, different phenomena are observed (figure S.21). The treatment with nitric and sulfuric acids at room temperature (NS in the figure) entails an improvement of the catalytic activity for the CNFs with improved textural properties, this is, CNF550 and CNF600, but an important drop of activity for CNF700. On the other hand, the treatment with nitric acid at boiling temperature (N in the figure) results in the opposite effect, favoring the activity of CNF700 but diminishing the activity of CNF550 and CNF600.

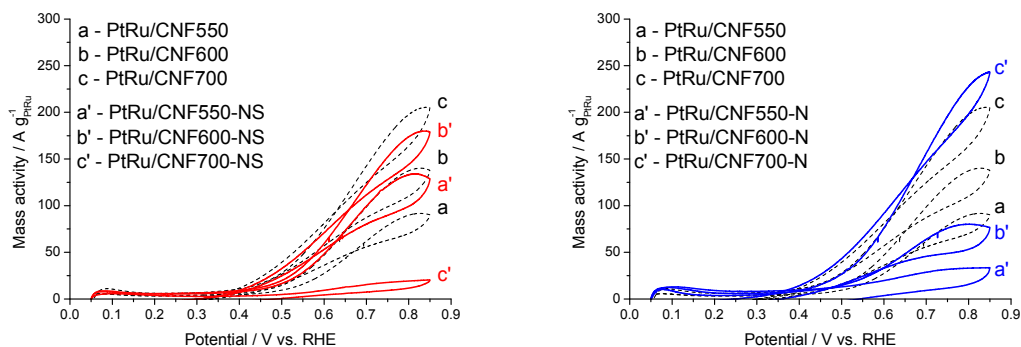


Figure S.21. Effect of functionalized CNF-supported PtRu on the MOR electrocatalytic activity. Left: nitric-sulfuric acid treatment (red); Right: nitric acid treatment (blue).

S.5.3. Electro-oxidation of ethanol

The catalytic activity towards the oxidation of ethanol was studied in the electrochemical equipment described in the previous sections, using a deaerated 2M ethanol solution in 0.5M sulfuric acid. Similarly to the analyses of MOR activity, [figure S.22](#) shows the EOR activity for the different CNF-supported PtRu catalysts.

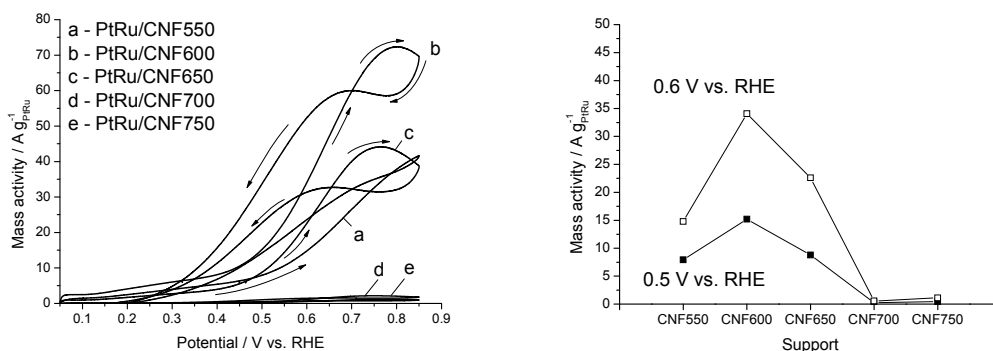


Figure S.22. Ethanol oxidation voltammograms for PtRu catalysts supported on different CNFs. 2M CH₃OH in 0.5M H₂SO₄ at 25°C and scan rate = 20 mV/s.

The trends in EOR activity are quite different to those observed in MOR activity tests. In this case, the activity towards the oxidation of ethanol is favored when using the CNFs with better textural properties, with an optimum presented by CNF600 as support. Surprisingly, CNF700 and CNF750 offer a negligible activity towards EOR, which could be ascribed to their worse textural properties.

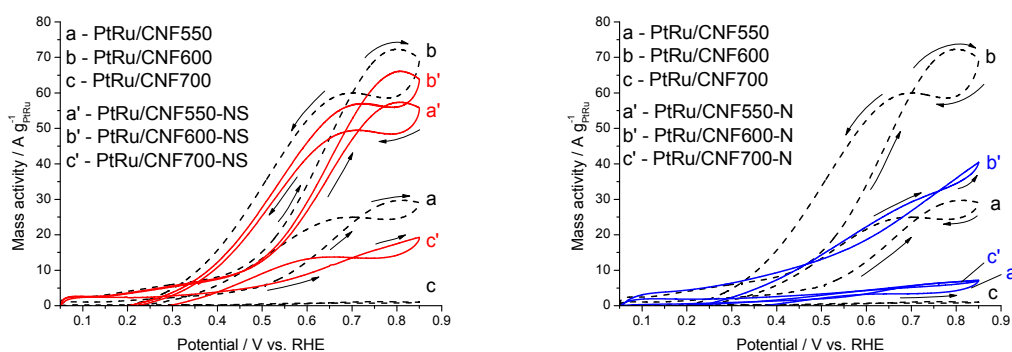


Figure S.23. Effect of functionalized CNF-supported PtRu on the EOR electrocatalytic activity. Left: nitric-sulfuric acid treatment (red); Right: nitric acid treatment (blue).

The functionalization of CNFs for EOR seems to favor the electrocatalytic activity in the case of CNF550 oxidized with the mixture of nitric and sulfuric acids (NS), according to the voltamperograms shown in [figure S.23](#). Nevertheless, the net

improvement derived from functionalization is not enough and Pt/CNF600 is still the most active catalyst.

To sum up, different characteristics are needed on the CNF as support depending on the reaction under consideration. Methanol oxidation is clearly favored using highly crystalline nanofibers. The oxidation of this type of CNF with nitric acid slightly enhances the electrocatalytic activity. Ethanol oxidation, on the other hand, is favored using nanofibers with improved textural properties. The functionalization in this case does not present any significant improvement towards EOR. Nevertheless, the commercial carbon black used as support is the best choice in terms of catalytic activity, presumably due to its excellent combination of textural properties and electronic conductivity.

S.6. CNF-SUPPORTED ELECTROCATALYSTS FOR THE CATHODE

The oxygen reduction reaction (ORR) in low temperature fuel cells has been considered one of the main research targets due to its high overpotential and low exchange current density [Kinoshita, 1992], particularly for hydrogen-fuelled cells.

In this thesis, a thermostated half-cell and a three-electrode assembly have been used to determine the ORR electrochemical activity. A gas diffusion electrode has been used as the working electrode, which presents the advantage that the gas is directly fed to the backing layer of the electrode, and the catalyst is in contact with the electrolyte. The electrodes were prepared according to a procedure described by Baglio et al. [Baglio, 2005] on a commercial gas diffusion layer (ELAT, E-Tek). A mercury/mercurous sulfate (K_2SO_4 sat.) electrode was used as reference electrode and a coiled platinum wire served as counter electrode.

Figure S.24 shows the polarization curves obtained in the electrochemical activity towards ORR for the different Pt/CNF catalysts in the whole interval of potential as well as the mass activity in the activation controlled region (low current density). Again, catalysts prepared by impregnation (not shown) presented a lower catalytic activity than the ones prepared by microemulsion, as the Pt crystal size is higher in the former.

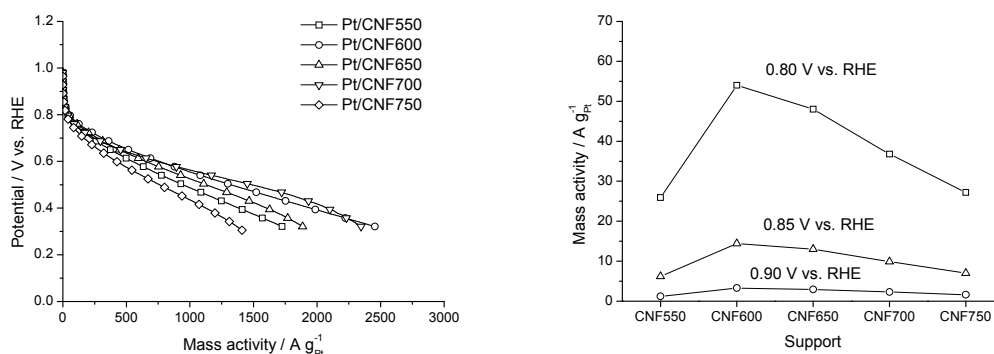


Figure S.24. Polarization curves (left) and mass activity in the activation controlled region (right) for the Pt/CNF catalysts.

In the activation controlled region, the mass activity presents a maximum value for Pt/CNF600, this is, the catalyst with the highest electrochemical surface area (see figure S.17). Similar to the discussion about the activity towards methanol and ethanol oxidation, it is clear that a compromise situation is needed among the CNF properties to find the optimum catalytic activity. As support, CNFs with a higher crystalline ordering (CNF650,

CNF700 and CNF750) present a higher specific activity ($\text{A}/\text{m}^2_{\text{Pt}}$) than CNF600, but their low surface area results in a low mass activity. On the contrary, CNF550 with better textural properties is not crystalline enough to perform a specific activity as high as CNFs obtained at higher temperatures.

Nevertheless, in the region of higher current densities, where ohmic and mass transfer resistances are more important, Pt/CNF700 shows a similar performance than Pt/CNF600, which suggests that a higher electronic conductivity ($\sigma_{\text{CNF600}} < \sigma_{\text{CNF700}}$) is beneficial in this region of higher overpotentials.

The study of the polarization curves resulted in Tafel slopes of ca. 65-70 mV/dec, indicating an oxygen adsorption mechanism typical of well-dispersed platinum particles. The activation enthalpies, obtained from the analysis of ORR activity at different temperatures (25-60°C), are between 14-18 kJ/mol, slightly lower than commercial Pt/C catalyst (20-25 kJ/mol) indicating a higher activity. The whole electrochemical characterization indicates a higher catalytic activity of CNF-supported catalysts than carbon black-supported catalysts, unlike the analysis performed for the anodic reaction.

The comparison of the most active Pt/CNF catalysts with reference materials (commercial supports and commercial catalyst, E-Tek) is shown in [figure S.25](#).

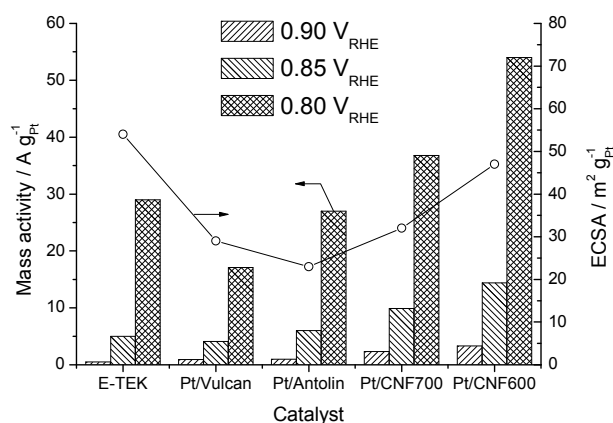


Figure S.25. Mass activity (activation controlled region) and ECSAs for the best Pt/CNF catalysts and the catalysts used as reference.

Firstly, the catalysts synthesized by microemulsion present a lower ECSA than the commercial catalysts (E-Tek), even when comparing to the one supported on the same support (Pt/Vulcan) indicating that the protocol used is not as appropriate as the commercial one for a high electrochemical area, this is, for an optimum dispersion of the

platinum nanoparticles on the support. Nevertheless, CNF-supported catalysts present higher electrochemical activities due to their higher specific activity (A/m^2_{Pt}) compared with the E-Tek catalyst.

Direct methanol single cell tests were carried out testing some Pt/CNF electrocatalysts at the cathode, feeding $3\text{ cm}^3/\text{min}$ $2\text{ M CH}_3\text{OH}$ at the anode and $100\text{ cm}^3/\text{min}$ of dry O_2 at the cathode. Results are in agreement with the half-cell studies already discussed. Unfortunately, it was not possible to test the optimized catalysts, this is, the ones obtained with the best microemulsion protocol, because the stage at the CNR in Italy was previous to the preparation of the analyzed catalysts. Nevertheless, this indicates that there is no preferential effect of methanol poisoning at the various cathode catalysts. In a future work, the new catalysts will be tested in a direct methanol single cell thanks to a collaboration project, and better performances of CNF-supported catalysts are expected as has been discussed along this section.

S.7. DURABILITY OF CNF-SUPPORTED ELECTROCATALYSTS

Apart from cost, durability is other key factor for the commercialization of low temperature fuel cells. Over the past years, extensive research and development efforts have been directed towards optimizing the initial performance of catalysts, membranes and gas diffusion layers, but only recent research has focused on the various materials degradation mechanisms observed over the life-time of fuel cells under real conditions [Borup, 2007].

The predominant degradation mechanisms are sintering and dissolution of platinum-based cathode catalysts under highly dynamic operating conditions, the oxidation of carbon-supports of the cathode catalyst during fuel cell startup and shutdown, the formation of pinholes in proton exchange membranes, and the dissolution of ruthenium from DMFC anode catalysts. More research on individual components is needed to fully understand the interactions influencing the life of the stack [Schmittinger, 2008].

Accelerated degradation tests were carried out in the thermostated half-cell, using the gas diffusion electrode described in the previous section. Potential cycling was performed to evaluate the resistance to platinum sintering and dissolution [Stassi, 2009]. Briefly, it consists on 1,000 cycles between 0.6 V and 1.2 V (vs. RHE) at a scan rate of 20 mV/s, feeding an inert gas in 0.5M H₂SO₄.

Figure S.26 shows some of the cycles registered during potential cycling and the effect on the electrochemical surface area (ECSA).

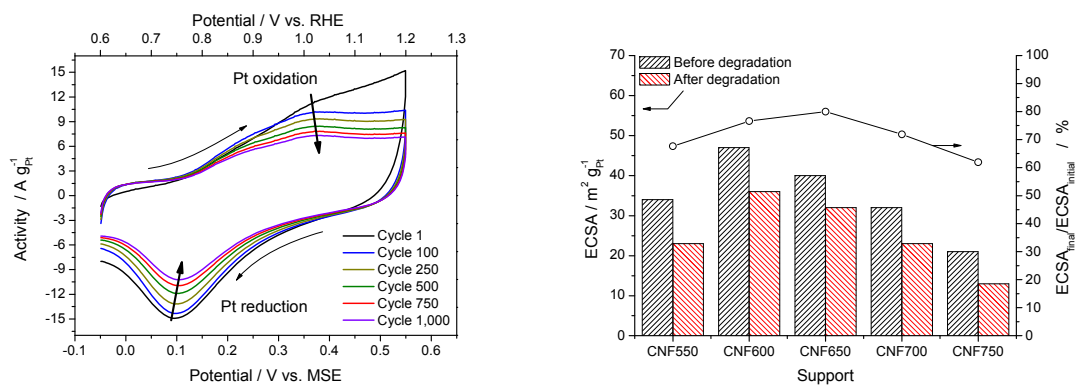


Figure S.26. Accelerated Pt degradation for Pt/CNF650 (left) and the effect on the ECSA for the Pt/CNF catalysts as a function of the support (right).

Electrochemical surface area losses are between 20% and 40%, mainly caused by an increase of Pt particle size (from ca. 3 nm to 5 nm), as observed by XRD analyses to the

electrodes before and after the degradation. Besides, a slight decrease of Pt loading of the electrodes has also a contribution (minor) to the loss of electrocatalytic activity. The ORR activity was evaluated after the degradation tests as shown in [figure S.27](#).

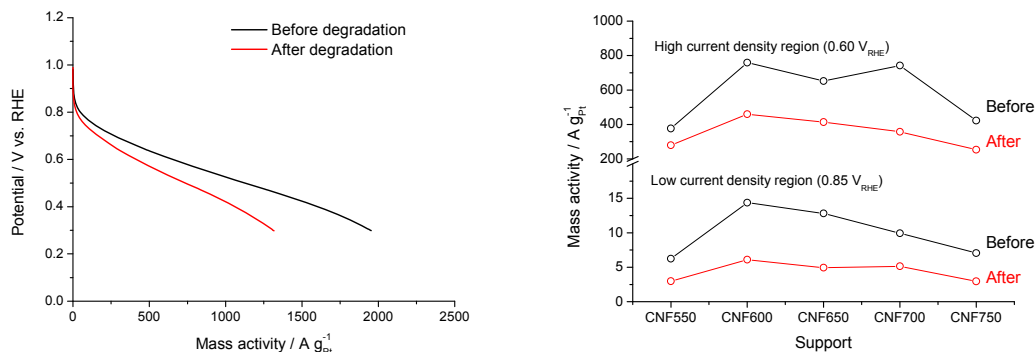


Figure S.27. Effect of the Pt degradation on the ORR activity.

The decrease in ORR activity is attributed to the registered losses in ECSA of the catalysts and, although the relative drops differ among the supports used, the catalyst with the initial highest activity is still the one with the highest activity after Pt degradation, this is, Pt/CNF600. The Tafel slopes present a similar value before and after degradation, suggesting that the mechanism is essentially the same. The drop in potential in the activation controlled region is between 13 and 27 mV.

Comparing Pt/CNF catalysts with the commercial materials it is noticeable that after the same degradation process, a 62% loss of ORR activity (low current density) is observed for both Pt/Vulcan and Pt/Antolin, with a potential loss in the activation controlled region of 33 mV and 42 mV respectively. These loss values indicate a better resistance to Pt degradation of the Pt/CNF catalysts synthesized in laboratory with respect to commercial supports. However, the analysis of Pt/C (E-Tek) resulted in a better resistance to degradation, with only 6 mV drop and an ORR activity loss of 22%. As discussed in the previous section regarding the electrochemical surface area of E-Tek and microemulsion synthesis procedures, the microemulsion protocol is neither the best in terms of resistance to degradation.

The evaluation of carbon corrosion was determined by holding a constant potential of 1.2 V (vs. RHE) for a prolonged time (up to 24 hours), feeding an inert gas in 0.5M H_2SO_4 . [Figure S.28](#) shows the chronoamperograms (double-logarithmic scale) obtained for the supports without platinum.

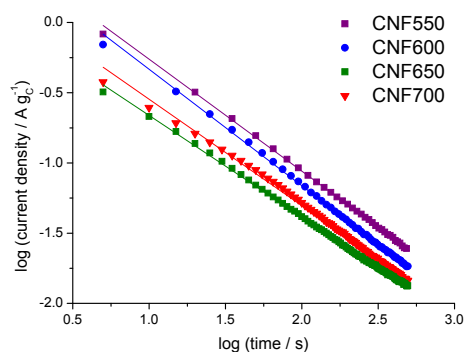


Figure S.28. Carbon corrosion chronoamperogram at 1.2 V vs. RHE and room temperature.

According to the XRD and Raman characterization of these carbon nanofibers, the corrosion rate progressively increases as the structural disorder increases [Shao, 2007]. However, the corrosion process submitted to the Pt/CNF electrocatalysts results in an inverse order of corrosion resistance. Presumably, the higher interaction between platinum and highly ordered carbon nanofibers favors the corrosion process resulting in a higher degradation [Siroma, 2005].

In terms of ORR activity, Pt/CNF550 presents the lowest activity losses (48%) whereas Pt/CNF700 losses 84% of its initial activity, pointing out the effect of Pt-support interaction in the catalyst degradation under potential holding.

S.8. CONCLUSIONS

Carbon nanofiber properties can be conveniently modified during methane catalytic decomposition by the variation of synthesis conditions: temperature, gas composition and space velocity, where temperature is remarkably the variable of highest influence. The shape and size of the nickel-based catalyst particles determines the morphology of every individual nanofiber that, combined with the effect of temperature and growth rate, defines the physical-chemical properties of this kind of material.

In general terms, textural properties like surface area and pore volume are favored by CNF synthesis at low temperature (550°C) and high gas space velocity. On the contrary, the carbon ordering degree (crystallinity and low density of defects) and the related properties (e.g. electronic conductivity) are favored by the synthesis at relatively high temperatures (700-750 °C) and the introduction of hydrogen.

Nanofibers' surface chemistry can be modified introducing oxygen groups by chemical oxidation with nitric acid, or a mixture of nitric and sulfuric acids (for a larger oxygen amount). Although carbonyl is the most abundant group, the relative amount of carboxylic acids and phenols can be increased by oxidation at boiling temperature. Some properties are significantly changed with functionalization, such as the electronic conductivity, which decreases significantly with the introduction of oxygen.

The activation of carbon nanofibers with potassium hydroxide is detrimental for their fibrous structure, increasing the surface area up to 60% by the fragmentation of the filaments. In this regard, favoring the CNF surface area during synthesis seems a better strategy than activation procedures.

Platinum and platinum-ruthenium nanoparticles have been supported on CNFs by a microemulsion procedure. The main advantage of this method, compared to conventional impregnation, is the control of the metal crystal size (3 nm for Pt and 2 nm for PtRu alloys), with a narrow size distribution and independently of the support features.

As a general rule, the electrocatalytic activity depends on the carbon nanofibers characteristics. An optimum catalytic activity is obtained in a compromise situation between the properties favored by the CNF synthesis at low temperature and the properties favored by the synthesis at high temperature. High carbon crystalline order favors the catalyst specific activity (A/m^2_{metal}), whereas a high support surface area favors the dispersion of the nanoparticles, increasing the electrochemical surface area (m^2/g_{metal}).

The optimum mass activity is thus the product of these parameters and it is different for each electrochemical process.

Methanol oxidation, this is, the anodic reaction in direct methanol fuel cells (DMFC), is favored using highly ordered carbon nanofibers. The intrinsic activity is almost two-fold higher supporting PtRu on CNF synthesized at 650°C than supported on the CNF synthesized at 550°C. Nevertheless, a minimum support surface area is needed to obtain a proper dispersion and a high mass activity, which causes a slight decrease in activity for CNFs obtained at higher temperatures (700-750°C). On the contrary, ethanol oxidation presents higher activity when supporting PtRu on CNF synthesized at 600°C, with improved textural properties.

Oxygen reduction or cathodic reaction in polymer electrolyte fuel cells (both hydrogen and alcohol fuelled) is favored in platinum supported on carbon nanofibers with relatively high surface area, with a maximum for CNF obtained at 600°C as support. In the case of platinum, the support surface area is important to achieve high electrochemical surface areas, and thus, high mass activities.

Functionalization of carbon nanofibers leads to a slight increase in the electrochemical activity towards the oxidation of alcohols, but a careful choice of oxidation conditions is mandatory depending on the CNF properties. In the case of highly ordered carbon nanofibers, oxidation must be undertaken with nitric acid at high temperature.

The catalysts supported on CNFs and prepared in this work perform higher catalytic activities than commercial catalysts (E-Tek) and also than catalysts prepared by microemulsion and supported on commercial carbon nanofibers (Antolin). Compared to catalysts prepared by microemulsion and supported on commercial carbon black (Vulcan), Pt catalysts supported on CNF resulted in higher activity for the oxygen reduction reaction, but no significant improvement was observed for PtRu catalysts supported on CNF compared to Vulcan.

Accelerated degradation tests have been carried out. The platinum sintering causes a decrease of the electrochemical surface area (between 20 and 40% with respect to initial) which causes a decrease in activity. The catalyst with the highest initial activity is still the most active after degradation. In the case of carbon corrosion, it has been observed that carbon crystallinity favors the corrosion resistance when only the support is analyzed, but when platinum is deposited, the strong interaction between metal and support accelerates

corrosion and, as a result, the best resistance to corrosion catalyst is obtained when using carbon nanofibers with a low crystalline grade.

References

- Antolini E. Formation, microstructural characteristics and stability of carbon supported platinum catalysts for low temperature fuel cells. *Journal of Materials Science*, 38 (2003) 2995-3005.
- Antolini E. Carbon supports for low-temperature fuel cell catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 88 (2009) 1-24.
- Aricò A.S., Srinivasan S., Antonucci V. DMFCs: From fundamental aspects to technology development. *Fuel Cells*, 1 (2001) 133-161.
- Aricò A.S., Baglio V., Antonucci V. Direct methanol fuel cells. Nova Science Publishers, ISBN: 978-1-60876-865-3 (2010) New York.
- Baglio V., Di Blassi A., Aricò A.S., Antonucci V., Antonucci P.L., Nannetti F., Tricoli V. Investigation of the electrochemical behaviour in DMFCs of chabazite and clinoptilolite-based composite membranes. *Electrochimica Acta*, 50 (2005) 5181-5188.
- Baker R.T.K. Catalytic growth of carbon filaments. *Carbon*, 27 (1989) 315-323.
- Bessel C.A., Laubernds K., Rodríguez N.M., Baker R.T.K. Graphite nanofibers as an electrode for fuel cell applications. *Journal of Physical Chemistry B*, 105 (2001) 1115-1118.
- Boehm H.P. The first observation of carbon nanotubes. *Carbon*, 35 (1997) 581-584.
- Borup R., Meyers J., Pivovar B., Kim Y.S., Mukundan R., Garland N., Myers D., Wilson M., Garzon F., Wood D., Zelenay P., More K., Stroh K., Zawodzinski T., Boncella J., McGrath J.E., Inaba M., Miyatake K., Hori M., Ota K., Ogumi Z., Miyata S., Nishikata A. Scientific aspects of polymer electrolyte fuel cell durability and degradation. *Chemical Reviews*, 107 (2007) 3904-3951.
- Calvillo L. Catalysts for polymeric electrolyte fuel cells. PhD thesis, (2008) University of Zaragoza.
- Carrette L., Friedrich K.A., Stimming U. Fuel cells - Fundamentals and applications. *Fuel Cells*, 1 (2001) 5-39.
- Celzard A., Marêché J.F., Payot F., Furdin G. Electrical conductivity of carbonaceous powders. *Carbon*, 40 (2002) 2801-2815.
- Chen D., Christensen K.O., Ochoa-Fernández E., Yu Z., Tøtdal B., Latoree N., Monzón A., Holmen A. Synthesis of carbon nanofibers: effects of Ni crystal size during methane decomposition. *Journal of Catalysis*, 229 (2005) 82-96.
- De Jong K.P., Geus J.W. Carbon nanofibers: catalytic synthesis and applications. *Catalysis Reviews - Science Engineering*, 42 (2000) 481-510.

- Echegoyen Y. Hydrogen production by thermocatalytic decomposition of methane. Nickel based catalysts development. . PhD thesis, (2007) University of Zaragoza.
- Eriksson S., Nylén U., Rojas S., Boutonnet M. Preparation of catalysts from microemulsions and their applications in heterogeneous catalysis. *Applied Catalysis A: General*, 265 (2004) 207-219.
- Euler K.J. The conductivity of compressed powders. A review. *Journal of Power Sources*, 3 (1978) 117-136.
- Fenelonov V.B., Derevyankin A.Y., Okkel L.G., Avdeeva L.B., Zaikovskii V.I., Moroz E.M., Salanov A.N., Rudina N.A., Lokholobov V.A., Saikhutdinov S.K. Structure and texture of filamentous carbons produced by methane decomposition on Ni and Ni-Cu catalysts. *Carbon*, 35 (1997) 1129-1140.
- Figueiredo J.L., Pereira M.F.R., Freitas M.M.A., Órfão J.J.M. Modification of the surface chemistry of activated carbons. *Carbon*, 37 (1999) 1379-1389.
- Hoogers G. Fuel cell technology handbook. CRC Press, ISBN: 978-0-8493-0877-2 (2003) USA.
- Igarashi H., Fujino T., Watanabe M. Hydrogen electro-oxidation on platinum catalysts in the presence of trace carbon monoxide. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 391 (1995) 119-123.
- Jiménez V., Díaz J.A., Sánchez P., Valverde J.L., Romero A. Influence of the activation conditions on the porosity development of herringbone carbon nanofibers. *Chemical Engineering Journal*, 155 (2009) 931-940.
- Kinoshita K. Electrochemical oxygen technology. John Wiley & Sons Inc., ISBN: 978-0-471-57043-1 (1992) Canada.
- Kuvshinov G.G., Mogilnykh Y.I., Kuvshinov D.G., Zaikovskii V.I., Avdeeva L.B. Peculiarities of filamentous carbon formation in methane decomposition on Ni-containing catalysts. *Carbon*, 36 (1998) 87-97.
- Lee K., Zhang J., Wang H., Wilkinson D.P. Progress in the synthesis of carbon nanotube- and nanofiber-supported Pt electrocatalysts for PEM fuel cell catalysis. *Journal of Applied Electrochemistry*, 36 (2006) 507-522.
- Li Y., Chen J., Chang L., Qin Y. The doping effect of copper on the catalytic growth of carbon fibers from methane over a Ni/Al₂O₃ catalyst prepared from Feitknecht compound precursor. *Journal of Catalysis*, 178 (1998) 76-83.
- Lizcano-Valbuena W.H., Paganin V.A., González E.R. Methanol electro-oxidation on gas diffusion electrodes prepared with Pt-Ru/C catalysts. *Electrochimica Acta*, 47 (2002) 3715-3722.

- Maillard F., Simonov P.A., Savinova E.R. Carbon materials as supports for fuel cell electrocatalysts. Chapter 12 of "Carbon materials for catalysis" Edited by P. Serp and J.L. Figueiredo. John Wiley & Sons, Inc., ISBN: 978-0-470-17885-0 (2009) New Jersey.
- Reshetyenko T.V., Avdeeva L.B., Ismagilov Z.R., Chuvilin A.L., Ushakov V.A. Carbon capacious Ni-Cu-Al₂O₃ catalysts for high-temperature methane decomposition. Applied Catalysis A: General, 247 (2003) 51-63.
- Rodríguez N.M. A review of catalytically grown carbon nanofibers. Journal of Materials Research, 8 (1993) 3233-3250.
- 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.
- Rodríguez N.M., Chambers A., Baker R.T.K. Catalytic engineering of carbon nanostructures. Langmuir, 11 (1995) 3862-3866.
- Ros T.G., van Dillen A.J., Geus J.W., Koningsberger D.C. Surface oxidation of carbon nanofibres. Chemistry - A European Journal, 8 (2002^a) 1151-1162.
- Ros T.G. Rhodium complexes and particles on carbon nanofibres. PhD thesis, ISBN: 90-393-2900-1 (2002^b) University of Utrecht.
- Salgado J.R.C., Antolini E., González E.R. Structure and activity of carbon-supported Pt-Co electrocatalysts for oxygen reduction. Journal of Physical Chemistry B, 108 (2004) 17767-17774.
- Sarma L.S., Taufany F., Hwang B.J. Electrocatalyst characterization and activity validation - Fundamentals and methods. Chapter 3 of "Electrocatalysis of direct methanol fuel cells". Wiley, ISBN: 978-3-527-32377-7 (2009) Weinheim.
- Schmittinger W., Vahidi A. A review of the main parameters influencing long-term performance and durability of PEM fuel cells. Journal of Power Sources, 180 (2008) 1-14.
- Serp P., Corrias M., Kalck P. Carbon nanotubes and nanofibers in catalysis. Applied Catalysis A: General, 253 (2003) 337-358.
- Serp P. Carbon nanotubes and nanofibers in catalysis. Chapter 9 of "Carbon materials for catalysis" Edited by P. Serp and J.L. Figueiredo. John Wiley & Sons, ISBN: 978-0-470-17885-0 (2009) New Jersey.
- Shao Y., Yin G., Gao Y. Understanding and approaches for the durability issues of Pt-based catalysts for PEM fuel cell. Journal of Power Sources, 171 (2007) 558-566.

- Siroma Z., Ishii K., Yasuda K., Miyazaki Y., Inaba M., Tasaka A. Imaging of highly oriented pyrolytic graphite corrosion accelerated by Pt particles. *Electrochemistry Communications*, 7 (2005) 1153-1156.
- 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.
- Srinivasan Fuel cells. From fundamentals to applications. Springer, ISBN: 0-387-25116-2 (2006) USA.
- 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*, 9 (2009) 201-208.
- Steigerwalt E.S., Deluga G.A., Cliffel D.E., Lukehart C.M. A Pt-Ru/Graphitic carbon nanofiber nanocomposite exhibiting high relative performance as a direct-methanol fuel cell anode catalyst. *Journal of Physical Chemistry B*, 105 (2001) 8097-8101.
- Steigerwalt E.S., Deluga G.A., Lukehart C.M. Pt-Ru/Carbon fiber nanocomposites: synthesis, characterization, and performance as anode catalysts of direct methanol fuel cells. A search for exceptional performance. *Journal of Physical Chemistry B*, 106 (2002) 760-766.
- Steigerwalt E.S., Deluga G.A., Lukehart C.M. Rapid preparation of Pt-Ru/graphitic carbon nanofiber nanocomposites as DMFC anode catalysts using microwave processing. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 3 (2003) 247-251.
- Tang H., Chen J., Nie L., Liu D., Deng W., Kuang Y., Yao S. High dispersion and electrocatalytic properties of platinum nanoparticles on graphitic carbon nanofibers (GCNFs). *Journal of Colloid and Interface Science*, 269 (2004) 26-31.
- Toebes M.L., Van Heeswijk J.M.P., Bitter J.H., van Dillen A.J., De Jong K.P. The influence of oxidation on the texture and the number of oxygen-containing surface groups of carbon nanofibers. *Carbon*, 42 (2004^a) 307-315.
- Toebes M.L. Carbon Nanofibers as Catalyst Support for Noble Metals. PhD thesis, (2004^b) University of Utrecht.
- Yang W., Yang S., Guo J., Sun G., Xin Q. Comparison of CNF and XC-72 carbon supported palladium electrocatalysts for magnesium air fuel cell. *Carbon*, 45 (2007) 397-401.
- Yoon S.H., Lim S., Song Y., Ota Y., Qiao W., Tanaka A., Mochida I. KOH activation of carbon nanofibers. *Carbon*, 42 (2004) 1723-1729.
- Yu X., Ye S. Recent advances in activity and durability enhancement of Pt/C catalytic cathode in PEMFC. Part I. Physico-chemical and electronic interaction between Pt and carbon

support, and activity enhancement of Pt/C catalyst. *Journal of Power Sources*, 172 (2007) 133-144.

Yuan F., Yu H.K., Ryu H. Preparation and characterization of carbon nanofibers as catalyst support material for PEMFC. *Electrochimica Acta*, 50 (2004) 685-691.

Zheng J.S., Zhang X.S., Li P., Zhu J., Zhou X.G., Yuan W.K. Effect of carbon nanofiber microstructure on oxygen reduction activity of supported palladium electrocatalyst. *Electrochemistry Communications*, 9 (2007) 895-900.

ÍNDICE DE FIGURAS

Página

Capítulo I: Introducción general y objetivos 1

Figura I.1. Simplificación de los tipos de CNF según la disposición de los planos grafénicos respecto al eje de crecimiento	3
Figura I.2. Algunas formas alotrópicas del carbono	4
Figura I.3. Composición de la fase gas (hidrógeno/metano) en equilibrio con grafito (—), nanofibras de carbono (puntos: o: catalizador de Fe; □: catalizador de Ni) en función de la temperatura [Adaptado de De Jong, 2000]	6
Figura I.4. Representación esquemática del crecimiento de CNF mediante descomposición catalítica sobre un catalizador metálico	7
Figura I.5. Esquema básico de una pila de combustible de electrólito polimérico (PEM) alimentada con H ₂ y O ₂ [Adaptado de Carrette, 2001]	15
Figura I.6. Representación esquemática de las curvas de polarización de una monocelda de electrolito polimérico alimentada con H ₂ /aire (izquierda) y CH ₃ OH/aire (derecha). Los valores representados son arbitrarios	18
Figura I.7. Interfase formada por las partículas catalíticas, el ionómero y el soporte carbonoso en la estructura porosa de la capa catalítica	20

Capítulo II: Metodología experimental 33

Figura II.1. Esquema del reactor utilizado para la obtención de nanofibras de carbono	37
Figura II.2. Imagen de la planta de producción de nanofibras de carbono	37
Figura II.3. Imagen del montaje para la oxidación	38
Figura II.4. Planta de activación química	39
Figura II.5. Esquema de síntesis por impregnación y reducción con borohidruro de sodio (Imp-BS)	43
Figura II.6. Esquema de síntesis por impregnación y reducción con ácido fórmico (Imp-AF)	43
Figura II.7. Esquema de síntesis por microemulsión de tres componentes, protocolo 1 (Mic-3.1)	44
Figura II.8. Esquema de síntesis por microemulsión de tres componentes, protocolo 2 (Mic-3.2)	45
Figura II.9. Esquema de síntesis por microemulsión de cuatro componentes (Mic-4)	45
Figura II.10. Microscopio electrónico de barrido Hitachi S-3400 N	46
Figura II.11. Microscopio electrónico de transmisión Jeol-2000 FXII	47
Figura II.12. Estructura cristalina hexagonal tipo Bernal (ABAB) del carbono grafitico	48
Figura II.13. Difractómetros de rayos X. Izda: Bruker AXS D8 Advance. Dcha: Philips X-pert 3710	50
Figura II.14. Espectroscopio Raman Horiba Jobin Yvon HR800 UV	51
Figura II.15. Termobalanza Setaram Setsys Evolution	52
Figura II.16. Equipo TPD Micromeritics Pulse Chemisorb 2700	53
Figura II.17. Equipo de adsorción de gases ASAP 2020	54
Figura II.18. Equipo de medida de la conductividad eléctrica	55

Figura II.19. (a) Esquema del dispositivo utilizado para la determinación de la conductividad eléctrica, (b) esquema eléctrico	56
Figura II.20. Configuración de celda con GCWE. A la izquierda, detalle del GCWE (a) limpio y pulido, (b) con la capa de catalizador e ionómero. A la derecha (c), imagen de la celda (a la derecha de la imagen) y el potencionstato/galvanostato Micro Autolab (en el centro de la imagen)	58
Figura II.21. Imágenes del electrodo de difusión de gas (GDWE) utilizado en (a) ITAE-CNR y (b) ICB-CSIC y las distintas partes del electrodo (c) esquema y (d) imagen	59
Figura II.22. Ejemplo de voltamperograma obtenido en la activación de un catalizador de Pt/C	61
Figura II.23. Ejemplo de voltamperograma de un catalizador de Pt/C obtenido en el electrolito base a 20 mV/s	61
Figura II.24. Ejemplo de voltamperograma obtenido en un stripping de CO	62
Figura II.25. Ejemplo de voltamperograma obtenido en la oxidación de metanol	63
Figura II.26. Ejemplo de cronoamperograma obtenido en la oxidación de metanol	63
Figura II.27. Ejemplo de voltamperograma obtenido en la polarización en oxígeno	64
Figura II.28. Ejemplo de diagrama de Nyquist para un catalizador de Pt/C	65
Figura II.29. Ejemplo de experimento de interrupción de corriente	65
Figura II.30. Monocelda (izda.) y estación de ensayos (dcha.) del ITAE-CNR (Italia)	67

Capítulo III: Estructura y propiedades de las nanofibras de carbono: efecto de las condiciones de síntesis 73

Figura III.1. Representación de la estructura porosa de nanofibras de carbono (izquierda) y soporte convencional (derecha)	75
Figura III.2. Conversión de metano a la salida del reactor	78
Figura III.3. Cantidad de carbono depositado	79
Figura III.4. Micrografías SEM de las CNF obtenidas a diferentes temperaturas	81
Figura III.5. Capturas TEM de las CNF obtenidas a diferentes temperaturas	82
Figura III.6. Distribución de diámetros de las CNF (TEM)	83
Figura III.7. Detalle de la morfología del catalizador según la temperatura de síntesis de CNF	84
Figura III.8. Detalle de la interfase carbono-catalizador	85
Figura III.9. Disposición de los grafenos en función de la temperatura de síntesis	86
Figura III.10. Difractogramas de las CNF en función de la temperatura de síntesis. Izda: espectro completo. Dcha: detalle del pico C(002) entre $2\theta = 22^\circ-30^\circ$	86
Figura III.11. Espectros Raman en función de la temperatura de síntesis de CNF	88
Figura III.12. Ajuste de los picos en los espectros Raman de CNF obtenidas a 550°C (izda.) y a 750°C (dcha.)	89
Figura III.13. Análisis termogravimétrico en presencia de aire en termobalanza. Se representa la velocidad de pérdida de masa frente a la temperatura	90
Figura III.14. Isotermas de adsorción de N ₂ : efecto de la temperatura de síntesis de CNF	91
Figura III.15. Distribución de tamaños de poro	92
Figura III.16. Representación esquemática de los distintos niveles de detalle de CNF	93

Figura III.17. Efecto de la presión sobre (a) la densidad aparente y (b) la conductividad eléctrica	95
Figura III.18. Efecto de la cantidad de muestra en la determinación de la conductividad eléctrica a distintos valores de presión para dos CNF sintetizadas a (a) 550°C y (b) 750°C	95
Figura III.19. A la izquierda, efecto de la granulometría de la muestra en la determinación de la conductividad eléctrica a distintos valores de presión. A la derecha, imagen SEM a pocos aumentos mostrando la morfología de los agregados de nanofibras de carbono	96
Figura III.20. Efecto de la temperatura de síntesis de nanofibras de carbono sobre la conductividad eléctrica representada frente a la presión aplicada	97
Figura III.21. Variación de la densidad aparente con la presión para las distintas nanofibras de este trabajo	98
Figura III.22. Variación de la conductividad eléctrica con la densidad aparente o fracción volumétrica de fase conductora (Φ) en función de la temperatura de síntesis de CNF	99
Figura III.23. Imágenes TEM de CNF obtenidas a (a) 700°C y (b) 750°C	100
Figura III.24. Cantidad de carbono depositado a 600°C en función de la concentración de H ₂ a la entrada ..	102
Figura III.25. Imágenes SEM de nanofibras obtenidas con distintas concentraciones de H ₂	104
Figura III.26. Efecto de las distintas concentraciones de H ₂ sobre los difractogramas de las CNF obtenidas a 600°C	105
Figura III.27. Efecto de las distintas concentraciones de H ₂ en los espectros Raman de las CNF	106
Figura III.28. TGA-aire de las CNF obtenidas a distintas temperaturas y concentraciones de H ₂	107
Figura III.29. Efecto de las distintas concentraciones de H ₂ en la conductividad eléctrica de las CNF	109
Figura III.30. Efecto de las distintas concentraciones de H ₂ en la densidad aparente de las CNF	110
Figura III.31. Efecto de las distintas concentraciones de H ₂ en la conductividad eléctrica de las CNF	111
Figura III.32. Efecto de las distintas concentraciones de H ₂ a distintas temperaturas en la conductividad eléctrica de las CNF a tres valores de densidad aparente distintos	111
Figura III.33. Cantidad de carbono depositado en función de las condiciones de reacción	114
Figura III.34. Propiedades cristalinas del carbono en las CNF sintetizadas a dos velocidades espaciales distintas (en rojo: 4 LNTP/gpch, en azul: 10 LNTP/gpch) y en función de la temperatura	118
Figura III.35. Propiedades texturales del carbono en las CNF sintetizadas a dos velocidades espaciales distintas (en rojo: 4 LNTP/gpch, en azul: 10 LNTP/gpch) y en función de la temperatura	119
Figura III.36. Conductividad eléctrica de las CNF sintetizadas a dos velocidades espaciales distintas (en rojo: 4 LNTP/gpch, en azul: 10 LNTP/gpch) y en función de la temperatura y la densidad aparente (cuando es posible)	119

Capítulo IV: Funcionalización y activación de nanofibras de carbono 127

Figura IV.1. Perfiles de desorción de (a) CO y (b) CO ₂ para la CNF de baja área superficial (87 m ² /g) y alto grado de cristalinidad, antes y después de los tratamientos con nítrico-sulfúrico (NS) y nítrico concentrado (N)	132
Figura IV.2. Perfiles de desorción de (a) CO y (b) CO ₂ para la CNF600, de área superficial intermedia (143 m ² /g) y grado de cristalinidad medio, antes y después de los tratamientos con nítrico-sulfúrico (NS) y nítrico concentrado (N)	133
Figura IV.3. Perfiles de desorción de (a) CO y (b) CO ₂ para la CNF550 de alta área superficial (185 m ² /g) y bajo grado de cristalinidad, antes y después de los tratamientos con nítrico-sulfúrico (NS) y nítrico	

concentrado (N).	134
Figura IV.4. Ejemplo representativo de la deconvolución de las curvas de CO (izda.) en anhídridos (Anh.), fenoles (Fen.) y carbonilos/quinonas (Carb./Quin.), y CO ₂ (dcha.) en ácidos carboxílicos (Ac.Carb.), anhídridos (Anh.) y lactonas (Lact.).	134
Figura IV.5. Efecto de la oxidación sobre el carácter más o menos hidrófobo de las CNF. La fase superior es n-heptano y la inferior agua. El porcentaje indica el contenido en oxígeno determinado mediante TPD. .	137
Figura IV.6. Efecto de los tratamientos de oxidación sobre la morfología de la CNF700. (a) sin tratar; (b) NS-25; (c) NS-110; (d) N-110.	138
Figura IV.7. Efecto de los tratamientos de oxidación sobre la morfología de la CNF550. (a) sin tratar; (b) NS-25; (c) NS-110; (d) N-110.	139
Figura IV.8. Patrones de difracción de rayos X de las CNF antes y después de los diversos tratamientos de oxidación. (a) CNF700 y relacionadas; (b) CNF600 y relacionadas; (c) CNF550 y relacionadas.	140
Figura IV.9. Perfiles TGA-aire de las CNF antes y después de los diversos tratamientos de oxidación. (a) CNF700 y relacionadas; (b) CNF600 y relacionadas; (c) CNF550 y relacionadas. (a2) Curvas de velocidad de oxidación, derivadas de las representadas en (a1).	141
Figura IV.10. Espectros Raman de las CNF antes y después de los diversos tratamientos de oxidación. (a) CNF700 y relacionadas; (b) CNF600 y relacionadas; (c) CNF550 y relacionadas.	142
Figura IV.11. Variación de la conductividad electrónica con la presión aplicada. (a) CNF700 y relacionadas; (b) CNF600 y relacionadas; (c) CNF550 y relacionadas.	145
Figura IV.12. Variación de la densidad aparente con la presión aplicada.	146
Figura IV.13. Variación de la conductividad electrónica con la densidad aparente. (a) CNF700 y relacionadas; (b) CNF600 y relacionadas; (c) CNF550 y relacionadas.	147
Figura IV.14. Efecto del contenido en oxígeno superficial sobre la conductividad electrónica de las CNF a distintos valores de densidad aparente.	150
Figura IV.15. Isotermas obtenidas en la adsorción de nitrógeno a -196°C. (a) Efecto de la cantidad de agente activante; (b) efecto de la temperatura de activación.	151
Figura IV.16. Difractogramas (XRD) de las CNF antes y después de la activación con KOH, (a) efecto de la cantidad de KOH; (b) efecto de la temperatura de activación.	153
Figura IV.17. Espectros Raman de las CNF antes y después de la activación con KOH, (a) efecto de la cantidad de KOH; (b) efecto de la temperatura de activación.	154
Figura IV.18. Efecto de los tratamientos de activación sobre la morfología de la CNF700. (a) sin tratar; (b) K3-600; (c) K3-700; (d) K3-800.	155
Figura IV.19. Esquema del mecanismo de activación química de CNFs, [Yoon, 2004].	156
Figura IV.20. Variación de la conductividad electrónica con la presión aplicada.	157
Figura IV.21. Variación de la conductividad electrónica con la densidad aparente.	157

Capítulo V: Nanofibras de carbono como soporte de electrocatalizadores anódicos de DAFC/PEMFC 163

Figura V.1. Representación esquemática de los diversos mecanismos de reacción en la oxidación de metanol.	166
Figura V.2. Difractogramas de los catalizadores al 20% de Pt obtenidos mediante impregnación	170
Figura V.3. Efecto del área superficial de las CNF oxidadas sobre el tamaño de cristal de platino	171
Figura V.4. Imágenes TEM de: (a) y (b) Pt/CNF700-NS-Imp-BS; (c) y (d) Pt/CNF550-NS-Imp-BS.	172

Figura V.5. Imágenes TEM de Pt/CNF700-Mic-4	175
Figura V.6. Difractogramas de los catalizadores al 20% de Pt obtenidos mediante microemulsión	177
Figura V.7. Imágenes TEM de: (a) Pt/CNF550; (b) Pt/CNF600; (c) Pt/CNF650 y (d) Pt/CNF700 preparados por el método Mic-3.2	178
Figura V.8. Difractogramas de los catalizadores de PtRu al 20% soportados sobre nanofibras de carbono .	180
Figura V.9. Posición del pico 220 en los catalizadores Pt/CNF600 y PtRu/CNF600 preparados por microemulsión	181
Figura V.10. Imágenes TEM de: (a) PtRu/CNF550; (b) PtRu/CNF600; (c) PtRu/CNF650 y (d) PtRu/CNF700 preparados por el método Mic-3.2	182
Figura V.11. Imágenes TEM de Vulcan (izda) y nanofibras de carbono Antolín (dcha) con nanopartículas metálicas soportadas	186
Figura V.12. Imágenes TEM de (a) Pt/Vulcan, (b) PtRu/Vulcan.	188
Figura V.13. Imágenes TEM de (a) Pt/Antolin (b) PtRu/Antolin.	188
Figura V.14. Efecto de la carga metálica y de la cantidad de Nafion® sobre el área superficial electroquímica (ECSA) para un catalizador de PtRu/Vulcan	189
Figura V.15. Oxidación de CO en electrocatalizadores comerciales (E-TEK) de (a) Pt/C y (b) PtRu/C. 25°C, velocidad de barrido de 20 mV/s y electrolito 0,5M H ₂ SO ₄	190
Figura V.16. Oxidación de CO en electrocatalizadores de Pt/CNF700NS (impregnación) y Pt/CNF700 (microemulsión) sintetizados mediante distintos métodos. Comparación con catalizador comercial Pt/C (E-TEK). v = 20 mV/s. 25 °C. H ₂ SO ₄ 0,5M	192
Figura V.17. Oxidación de CO en electrocatalizadores de Pt/CNF sintetizados mediante impregnación. Efecto de las propiedades del soporte. v = 20 mV/s. 25 °C. H ₂ SO ₄ 0,5M	193
Figura V.18. Oxidación de CO en electrocatalizadores de Pt/CNF sintetizados mediante microemulsión (Mic-4). Efecto de las propiedades del soporte. v = 20 mV/s. 25 °C. H ₂ SO ₄ 0,5M	194
Figura V.19. Oxidación de CO en electrocatalizadores de Pt/CNF sintetizados mediante microemulsión (Mic-3.1). Efecto de la funcionalización del soporte. v = 20 mV/s. 25 °C. H ₂ SO ₄ 0,5M.	195
Figura V.20. Área superficial electroquímica a partir de los análisis de stripping de CO para catalizadores de Pt/CNF.	196
Figura V.21. Oxidación de CO en electrocatalizadores de PtRu/CNF y Pt/C sintetizados mediante microemulsión (Mic-3.2). Efecto de las propiedades del soporte. v = 20 mV/s. 25 °C. H ₂ SO ₄ 0,5M.	197
Figura V.22. Efecto del área superficial del soporte sobre el área electroquímica (ECSA) en catalizadores de PtRu/CNF preparados por microemulsión.	197
Figura V.23. Oxidación de CO en electrocatalizadores de PtRu/CNF sintetizados mediante microemulsión (Mic-3.2). Efecto de la funcionalización del soporte. v = 20 mV/s. 25 °C. H ₂ SO ₄ 0,5M	198
Figura V.24. Efecto del método de síntesis en la actividad hacia MOR de catalizadores Pt/CNF700. (a) Imp-BS, (b) Imp-AF, (c) Mic-4, (d) Mic-3.1, (e) Mic-3.2	201
Figura V.25. Efecto de las propiedades de las CNF funcionalizadas en la actividad hacia MOR de catalizadores sintetizados por impregnación	201
Figura V.26. Efecto de las propiedades de las CNF en la actividad hacia MOR de catalizadores sintetizados por microemulsión	202
Figura V.27. Efecto de la funcionalización de las CNF en la actividad hacia MOR de catalizadores sintetizados por microemulsión (izda) y por impregnación (dcha).	203
Figura V.28. Efecto de las propiedades de las CNF en la actividad hacia MOR de catalizadores de PtRu sintetizados por microemulsión.	204
Figura V.29. Efecto de la funcionalización de nanofibras de carbono en la actividad de catalizadores de PtRu hacia MOR.	204
Figura V.30. Comparación de la actividad catalítica hacia MOR de catalizadores soportados sobre	

nanofibras de carbono, sobre soportes comerciales y de catalizadores comerciales, eliminada la contribución de la doble capa	205
Figura V.31. Estabilidad en el tiempo de catalizadores de Pt/C. CH ₃ OH 2M en H ₂ SO ₄ 0,5M. 25 °C. 0,6 V vs. RHE	206
Figura V.32. Estabilidad en el tiempo de catalizadores de PtRu/C. CH ₃ OH 2M en H ₂ SO ₄ 0,5M. 0,5V vs. RHE. 25 °C	207
Figura V.33. Estabilidad en el tiempo de catalizadores de PtRu/C. CH ₃ OH 2M en H ₂ SO ₄ 0,5M. 0,5V vs. RHE. 25 °C	208
Figura V.34. Comparación entre Pt/C y PtRu/C para la oxidación de etanol a temperatura ambiente	209
Figura V.35. Efecto de las propiedades de las CNF sobre la actividad catalítica hacia EOR de catalizadores PtRu/CNF sintetizados por microemulsión	210
Figura V.36. Efecto de la funcionalización de CNF sobre la actividad catalítica hacia EOR de catalizadores de PtRu/CNF	210
Figura V.37. Estabilidad en el tiempo en la oxidación de CH ₃ CH ₂ OH 2M de catalizadores PtRu/CNF a 0,5 V vs. RHE	211
Figura V.38. Actividad másica hacia MOR de los catalizadores estudiados en función de su ECSA. CH ₃ OH 2M en H ₂ SO ₄ 0,5M, 25°C y potencial de 0,5 V vs. RHE	212

Capítulo VI: Nanofibras de carbono como soporte de electrocatalizadores catódicos de DMFC/PEMFC 221

Figura VI.1. Representación esquemática de los diversos mecanismos de reacción en la reducción de oxígeno	223
Figura VI.2. Detalle de los electrodos de difusión de gas (GDWE) y contraelectrodos (CE) de Pt: (a) GDWE de 0,5 cm ² (ITAE-CNR), (b) GDWE de 0,2 cm ² (ICB-CSIC)	228
Figura VI.3. Ejemplo de voltamperometría cíclica obtenida con GDWE para un catalizador comercial Pt/C (E-Tek)	229
Figura VI.4. Comparación de resultados obtenidos con los dos sistemas de electrodo de difusión de gas (GDWE) con un electrodo preparado con Pt/C (E-Tek), 0,3 mgPt/cm ² . Voltamperometría cíclica en H ₂ SO ₄ 0,5M desaireado, 25°C, v = 50 mV/s	230
Figura VI.5. Comparación de resultados obtenidos con los dos sistemas de electrodo de difusión de gas (GDWE) con un electrodo preparado con Pt/C (E-Tek), 0,3 mgPt/cm ² . (a) Polarización en O ₂ (150 cm ³ /min) en modo pseudo-estacionario a 25°C, (b) Representación de Tafel en ORR a baja densidad de corriente	230
Figura VI.6. Efecto de la carga de catalizador en el electrodo de trabajo sobre la actividad hacia ORR	231
Figura VI.7. Polarizaciones en ORR, con oxígeno puro, temperatura ambiente. v = 20 mV/s	234
Figura VI.8. Actividad másica en función de las propiedades del soporte utilizando CNF: curva de polarización en O ₂ (150 cm ³ /min) a temperatura ambiente, barrido pseudo-estacionario	236
Figura VI.9. (a) Actividad másica y (b) actividad específica en la zona de bajas densidades de corriente	236
Figura VI.10. (a) Actividad másica de Pt/CNF600 a distintas temperaturas y (b) representación de Arrhenius a diferentes potenciales	238
Figura VI.11. Actividad másica de catalizadores Pt/CNF en aire y en oxígeno puro a 60°C	239
Figura VI.12. Actividad másica de catalizadores Pt/CNF en aire y en oxígeno puro a 60°C en la zona controlada por la activación	240
Figura VI.13. Polarizaciones en oxígeno puro de los catalizadores de referencia junto con Pt/CNF600 y	

Pt/CNF700	241
Figura VI.14. Actividad másica en la zona de control cinético de la reacción (barras) y áreas electroactivas (puntos)	242
Figura VI.15. Monocelda utilizada en los ensayos, dividida en partes	244
Figura VI.16. (a) Curvas de polarización y (b) densidad de potencia en monocelda a baja temperatura (30°C)	245
Figura VI.17. (a) Curvas de polarización y (b) densidad de potencia en monocelda a 60°C	245
Figura VI.18. Curvas de polarización en semicelda para catalizadores preparados por microemulsión de cuatro componentes, 0,5 H ₂ SO ₄ , temperatura ambiente	246
Figura VI.19. Análisis comparativo en función del ECSA de: la densidad de corriente determinada en semicelda (SC) a 0,80 V (vs. RHE) y temperatura ambiente, la densidad de corriente determinada en monocelda (MC) en el punto de potencia máxima, a 30°C, y densidad de potencia máxima en monocelda a 30°C	246
Figura VI.20. (a) Curvas de polarización en monocelda y (b) diagrama de Nyquist para los catalizadores soportados sobre CNF700 y negro de carbono Vulcan	247

Capítulo VII: Durabilidad de electrocatalizadores soportados sobre nanofibras de carbono 253

Figura VII.1. Algunos de los 1000 ciclos en los ensayos de degradación acelerada para los catalizadores (a) Pt/CNF550, (b) Pt/CNF650 y (c) Pt/CNF750	258
Figura VII.2. Evolución de la densidad de corriente del pico de reducción PtO → Pt con el número de ciclos	259
Figura VII.3. Voltamperogramas cíclicos antes y después del ciclado para el catalizador Pt/CNF650. H ₂ SO ₄ 0,5M, 25°C, 20 mV/s.	260
Figura VII.4. . Áreas electroactivas antes y después de la degradación y variación respecto al valor inicial en función del soporte utilizado	260
Figura VII.5. Patrones de difracción obtenidos para el catalizador Pt/CNF700, fresco (extraído del electrodo de difusión de gas) y después del ciclado de potencial	261
Figura VII.6. Polarizaciones en oxígeno antes y después del proceso de degradación para (a) Pt/CNF600 y (b) Pt/CNF700	262
Figura VII.7. Actividad másica antes y después del ciclado de potencial en función del soporte	262
Figura VII.8. Curvas de corriente de corrosión de carbono a 1,2 V vs. RHE y temperatura ambiente	266
Figura VII.9. Cronoamperometrías en condiciones potencioestáticas (+1,2 V vs. RHE), gas inerte y 60°C	267
Figura VII.10. Voltamperogramas cíclicos antes y después de 24 horas de corrosión para el catalizador Pt/CNF700. H ₂ SO ₄ 0,5M, 60°C, 20 mV/s	268
Figura VII.11. Curvas de polarización en O ₂ del catalizador Pt/CNF700 a 60°C, antes y después del proceso de corrosión del carbono	269
Figura VII.12. Curvas de polarización en O ₂ de (a) Pt/Vulcan y (b) Pt/CNF550, a 60°C, antes y después del proceso de corrosión del carbono	271

Summary: Structure and properties of carbon nanofibers. Application as electrocatalyst support 283

Figure S.1. Simplified representation of the three different types of carbon nanofibers	285
Figure S.2. Basic scheme of a hydrogen/air polymer electrolyte fuel cell (PEMFC) [Carrette, 2001]	287
Figure S.3. (a) Methane conversion to carbon as a function of temperature and time on stream (pure methane, 4LNTP/gcp h) and (b) average carbon deposition rate as a function of operating conditions	290
Figure S.4. SEM (above) and HRTEM (below) images of carbon nanofibers obtained at 600°C and 700°C .	291
Figure S.5. Carbon nanofiber diameter distributions as a function of synthesis temperature (HRTEM)	292
Figure S.6. HRTEM micrographs, left: detail of catalyst-carbon interface; right: different catalyst morphologies	292
Figure S.7. Influence of sample height on the apparent electronic conductivity for carbon nanofibers synthesized at 550°C (left) and 750°C (right)	295
Figure S.8. Electronic conductivity of CNFs synthesized at different temperatures as a function of applied pressure (left) and apparent density (right)	296
Figure S.9. Effect of hydrogen introduction during CNFs synthesis on their electronic conductivity at three different temperatures and three different apparent densities	296
Figure S.10. (a) Total oxygen content and (b) estimated molar composition of the oxygen groups as a function of the type of CNF and the oxidation treatment	299
Figure S.11. Effect of oxidation on the dispersion of CNF in water. The upper phase is n-heptane and the percentages indicate the total oxygen wight content	299
Figure S.12. Electronic conductivity of CNF700 before and after functionalization as a function of (a) applied pressure and (b) apparent density	301
Figure S.13. Variation of specific surface area under different activation conditions	303
Figure S.14. Effect of activation on the morphology of CNF: (a) original, (b) mild treatment at 600°C and (c) severe treatment at 700°C	303
Figure S.15. (a) Pt/CNF700 prepared by impregnation, (b) Pt/CNF700 prepared by microemulsion, (c) PtRu/CNF700 prepared by microemulsion	305
Figure S.16. Carbon monoxide oxidation of PtRu catalysts supported on different CNFs and compared to the one supported on Vulcan	308
Figure S.17. Electrochemical surface area (ECSA) of Pt/CNF and PtRu/CNF catalysts as a function of the support surface area (BET)	308
Figure S.18. Methanol oxidation voltammograms for PtRu catalysts supported on different CNFs. 2M CH ₃ OH in 0.5M H ₂ SO ₄ at 25°C and scan rate = 20 mV/s	309
Figure S.19. MOR mass activity for different Pt/C and PtRu/C catalysts as a function of their ECSA. 0.5 V vs. RHE	310
Figure S.20. Current-time curves recorded in methanol for the PtRu/C catalysts, including commercial materials	311
Figure S.21. Effect of functionalized CNF-supported PtRu on the MOR electrocatalytic activity. Left: nitric-sulfuric acid treatment (red); Right: nitric acid treatment (blue)	311
Figure S.22. Ethanol oxidation voltammograms for PtRu catalysts supported on different CNFs. 2M CH ₃ OH in 0.5M H ₂ SO ₄ at 25°C and scan rate = 20 mV/s	312
Figure S.23. Effect of functionalized CNF-supported PtRu on the EOR electrocatalytic activity. Left: nitric-sulfuric acid treatment (red); Right: nitric acid treatment (blue)	312
Figure S.24. Polarization curves (left) and mass activity in the activation controlled region (right) for the Pt/CNF catalysts	314

Figure S.25. Mass activity (activation controlled region) and ECSAs for the best Pt/CNF catalysts and the catalysts used as reference	315
Figure S.26. Accelerated Pt degradation for Pt/CNF650 (left) and the effect on the ECSA for the Pt/CNF catalysts as a function of the support (right)	317
Figure S.27. Effect of the Pt degradation on the ORR activity	318
Figure S.28. Carbon corrosion chronoamperogram at 1.2 V vs. RHE and room temperature	319

ÍNDICE DE TABLAS

Página

Capítulo I: Introducción general y objetivos 1

Tabla I.1. Diferentes tipos de pilas de combustible y sus características básicas. 16

Capítulo II: Metodología experimental 33

Tabla II.1. Resumen de métodos más utilizados en la bibliografía para la síntesis de catalizadores soportados 41

Capítulo III: Estructura y propiedades de las nanofibras de carbono: efecto de las condiciones de síntesis 73

Tabla III.1. Carbono depositado en 620 min, velocidad de deposición y conversión promedio de metano. 80

Tabla III.2. Propiedades estructurales de las CNF en función de la temperatura de síntesis, XRD 87

Tabla III.3. Resultados extraídos de los espectros Raman de CNF en función de la temperatura de síntesis 89

Tabla III.4. Propiedades texturales de las CNF en función de la temperatura de síntesis 92

Tabla III.5. Valores de densidad de las CNF en función de la temperatura de síntesis 98

Tabla III.6. Velocidad de deposición y conversión promedio de metano 103

Tabla III.7. Propiedades estructurales de las CNF en función de la temperatura de síntesis, XRD 105

Tabla III.8. Propiedades estructurales de las CNF en función de la concentración de H₂, Raman 106Tabla III.9. Propiedades texturales de las CNF en función de la concentración de H₂, fisiorción de N₂ 108

Tabla III.10. Niveles seleccionados para el diseño de experimentos 113

Tabla III.11. Velocidad de deposición y conversión promedio de metano en los ensayos DOE 114

Tabla III.12. Resultados del análisis de varianza en el modelo lineal propuesto mediante DOE 116

Tabla III.13. Resultados del análisis de varianza en el modelo lineal propuesto mediante DOE 116

Capítulo IV: Funcionalización y activación de nanofibras de carbono 127

Tabla IV.1. Química superficial de las CNF antes y después de los tratamientos de funcionalización. Ác. Carb.: ácidos carboxílicos; Anh.: anhídridos; Lact.: lactonas; Fenol.: fenoles; Carbonil./Quin.: carbonilos y/o quinonas. 136

Tabla IV.2. Características estructurales extraídas de los análisis de difracción de rayos X (*) y Raman (#). 142

Tabla IV.3. Propiedades texturales de las CNF oxidadas, obtenidas a partir de las isotermas de fisisorción de nitrógeno.	144
Tabla IV.4. Conductividad electrónica estimada y porcentaje de variación respecto a su correspondiente CNF sin tratar para distintas densidades aparentes.	148
Tabla IV.5. Propiedades texturales de las CNF activadas, obtenidas a partir de las isotermas de fisisorción de nitrógeno.	152
Tabla IV.6. Características estructurales extraídas de los análisis de difracción de rayos X (*) y Raman (#).	154

Capítulo V: Nanofibras de carbono como soporte de electrocatalizadores anódicos de DAFC/PEMFC 163

Tabla V.1. Serie de catalizadores de Pt/CNF preparados por impregnación.	169
Tabla V.2. Primera serie de catalizadores Pt/CNF por microemulsión. Concentración nominal de Pt: 40% en peso	174
Tabla V.3. Segunda serie de catalizadores por microemulsión. Concentración nominal de Pt: 40% en peso	176
Tabla V.4. Tercera serie de catalizadores por microemulsión. Concentración nominal de Pt: 20% en peso .	177
Tabla V.5. Catalizadores de PtRu/CNF preparados por microemulsión. Concentración nominal Pt+Ru de 20%. Pt:Ru 1:1.	179
Tabla V.6. Catalizadores de PtRu/CNF. Tamaño de cristal y composición de la aleación derivados de XRD	180
Tabla V.7. Catalizadores de PtRu soportado sobre CNF funcionalizadas. Concentración nominal Pt+Ru de 20%. Pt:Ru 1:1	183
Tabla V.8. Catalizadores de PtRu sobre CNF funcionalizadas. Tamaño de cristal y composición de la aleación derivados de XRD	183
Tabla V.9. Resumen de propiedades de los soportes "referencia" Vulcan y Antolín	185
Tabla V.10. Catalizadores de Pt/C Y PtRu/C soportados sobre Vulcan y CNF Antolín	187
Tabla V.11. Catalizadores de Pt/C y PtRu/C soportados sobre Vulcan y CNF Antolín. Tamaño de cristal y composición de la aleación derivados de XRD	187

Capítulo VI: Nanofibras de carbono como soporte de electrocatalizadores catódicos de DMFC/PEMFC 221

Tabla VI.1. Catalizadores de Pt/CNF seleccionados para ilustrar el efecto del método de síntesis.....	233
Tabla VI.2. Catalizadores de Pt/CNF obtenidos por microemulsión de tres componentes	235
Tabla VI.3. Actividad electroquímica en ORR de los catalizadores de Pt/CNF a 25°C, O ₂ puro	237
Tabla VI.4. Valores de la pendiente de Tafel y la entalpía de activación según el soporte utilizado	239
Tabla VI.5. Catalizadores de Pt/C utilizados como referencia junto con dos de los catalizadores de Pt/CNF	241

Tabla VI.6. Catalizadores de Pt/C utilizados como referencia junto con dos de los catalizadores de Pt/CNF	243
---	-----

Capítulo VII: Durabilidad de electrocatalizadores soportados sobre nanofibras de carbono 253

Tabla VII.1. Cambios asociados al proceso de ciclado continuo de potencial en catalizadores Pt/CNF	263
Tabla VII.2. Cambios asociados al proceso de ciclado continuo de potencial en catalizadores de referencia	264
Tabla VII.3. Ajuste de las curvas de corrosión a parámetros cinéticos	267
Tabla VII.4. Cambios asociados al proceso de corrosión de carbono en catalizadores Pt/CNF	269

Summary: Structure and properties of carbon nanofibers. Application as electrocatalyst support 283

Table S.1. Structural parameters of CNFs obtained by XRD, Raman and TGA	293
Table S.2. Textural parameters of CNFs obtained by nitrogen physisorption and helium pycnometry	294
Table S.3. Changes experienced by CNFs when submitted to 'NS-25' and 'N-110' oxidation treatments	300
Table S.4. Pt/CNF and PtRu/CNF electrocatalysts properties, synthesized by microemulsion	306

LISTADO COMPLETO DE REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Alstrup I. A new model explaining carbon filament growth on nickel, iron, and Ni-Cu alloy catalysts. *Journal of Catalysis*, 109 (1988) 241-251.
- Alstrup I., Tavares M.T. The kinetics of carbon formation from $\text{CH}_4 + \text{H}_2$ on a silica-supported nickel catalyst. *Journal of Catalysis*, 135 (1992) 147-155.
- Alstrup I., Tavares M.T. Kinetics of carbon formation from $\text{CH}_4 + \text{H}_2$ on silica-supported nickel and Ni-Cu catalysts. *Journal of Catalysis*, 139 (1993) 513-524.
- Angoni K. Remarks on the structure of carbon materials on the basis of Raman spectra. *Carbon*, 31 (1993) 537-547.
- Ansón A. Nanotubos de carbono: estructura porosa y sus implicaciones en el campo de la energía. Tesis, (2005) Universidad de Zaragoza.
- Antolini E., Cardellini F. Formation of carbon supported PtRu alloys: an XRD analysis. *Journal of Alloys and Compounds*, 315 (2001) 118-122.
- Antolini E. Formation, microstructural characteristics and stability of carbon supported platinum catalysts for low temperature fuel cells. *Journal of Materials Science*, 38 (2003) 2995-3005.
- Antolini E. Platinum-based ternary catalysts for low temperature fuel cells. Part I. Preparation methods and structural characteristics. *Applied Catalysis B: Environmental*, 74 (2007^a) 324-336.
- Antolini E. Platinum-based ternary catalysts for low temperature fuel cells. Part II. Electrochemical properties. *Applied Catalysis B: Environmental*, 74 (2007^b) 337-350.
- Antolini E., Lopes T., Gonzalez E.R. An overview of platinum-based catalysts as methanol-resistant oxygen reduction materials for direct methanol fuel cells. *Journal of Alloys and Compounds*, 461 (2008) 253-262.
- Antolini E. Carbon supports for low-temperature fuel cell catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 88 (2009) 1-24.
- Antonucci P.L., Romeo F., Minutoli M., Alderucci E., Giordano N. Electrochemical corrosion behavior of carbon black in phosphoric acid. *Carbon*, 26 (1988) 197-203.
- Aricò A.S., Srinivasan S., Antonucci V. DMFCs: From fundamental aspects to technology development. *Fuel Cells*, 1 (2001) 133-161.
- Aricò A.S., Antonucci P.L., Modica E., Baglio V., Kim H., Antonucci V. Effect of Pt-Ru alloy composition on high-temperature methanol electro-oxidation. *Electrochimica Acta*, 47 (2002) 3723-3732.

- Aricò A.S., Bruce P., Scrosati B., Tarascon J.M., Schalkwijk W.V. Nanostructured materials for advanced energy conversion and storage devices. *Nature Materials*, 4 (2005) 366-377.
- Aricò A.S., Stassi A., Modica E., Ornelas R., Gatto I., Passalacqua E., Antonucci V. Performance and degradation of high temperature polymer electrolyte fuel cell catalysts. *Journal of Power Sources*, 178 (2008) 525-536.
- Aricò A.S., Baglio V., Antonucci V. Direct methanol fuel cells: History, status and perspectives. Capítulo 1 de "Electrocatalysis of direct methanol fuel cells". Wiley, ISBN: 978-3-527-32377-7 (2009^a) Weinheim.
- 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^b) Weinheim.
- Aricò A.S., Baglio V., Antonucci V. Direct methanol fuel cells. Nova Science Publishers, ISBN: 978-1-60876-865-3 (2010) New York.
- Audier M., Oberlin A., Oberlin M., Coulon M., Bonnetain L. Morphology and crystalline order in catalytic carbons. *Carbon*, 19 (1981) 217-224.
- Avdeeva L.B., Goncharova O.V., Kochubey D.I., Zaikovskii V.I., Plyasova L.M., Novgorodov B.N., Shaikhutdinov S.K. Coprecipitated Ni-alumina and Ni-Cu-alumina catalysts of methane decomposition and carbon deposition. II. Evolution of the catalysts in reaction. *Applied Catalysis A: General*, 141 (1996) 117-129.
- Baglio V., Di Blassi A., Aricò A.S., Antonucci V., Antonucci P.L., Nannetti F., Tricoli V. Investigation of the electrochemical behaviour in DMFCs of chabazite and clinoptilolite-based composite membranes. *Electrochimica Acta*, 50 (2005) 5181-5188.
- Baglio V., Aricò A.S., Stassi A., D'Urso C., Di Blasi A., Castro Luna A.M., Antonucci V. Investigation of Pt-Fe catalysts for oxygen reduction in low temperature direct methanol fuel cells. *Journal of Power Sources*, 159 (2006) 900-904.
- 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.
- Baker R.T.K. Catalytic growth of carbon filaments. *Carbon*, 27 (1989) 315-323.
- Bard A.J., Faulkner L.R. *Electrochemical methods. Fundamentals and applications*. Wiley, ISBN: 978-0-471-04372-0 (2001) Estados Unidos.
- Barrett E.P., Joyner L.G., Halenda P.P. The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms. *Journal of the American Chemical Society*, 73 (1951) 373-380.

- Bessel C.A., Laubernds K., Rodríguez N.M., Baker R.T.K. Graphite nanofibers as an electrode for fuel cell applications. *Journal of Physical Chemistry B*, 105 (2001) 1115-1118.
- Bezerra C.W.B., Zhang L., Liu H., Lee K., Marques A.L.B., Marques E.P., Wang H., Zhang J. A review of heat-treatment effects on activity and stability of PEM fuel cell catalysts for oxygen reduction reaction. *Journal of Power Sources*, 173 (2007) 891-908.
- Boehm H.P. Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons . *Carbon*, 32 (1994) 759-769.
- Boehm H.P. The first observation of carbon nanotubes. *Carbon*, 35 (1997) 581-584.
- Boehm H.P. Surface oxides on carbon and their analysis: A critical assessment . *Carbon*, 40 (2002) 145-149.
- Boellaard E., De Bokx P.K., Kock A.J.H.M., Geus J.W. The formation of filamentous carbon on iron and nickel catalysts. *Journal of Catalysis*, 96 (1985) 481-490.
- Bönnemann H., Braun G., Brijoux W., Brinkmann R., Schulze Tilling A., Seevogel K., Siepen K. Nanoscale colloidal metals and alloys stabilized by solvents and surfactants. *Journal of Organometallic Chemistry*, 520 (1996) 143-162.
- Borup R., Meyers J., Pivovar B., Kim Y.S., Mukundan R., Garland N., Myers D., Wilson M., Garzon F., Wood D., Zelenay P., More K., Stroh K., Zawodzinski T., Boncella J., McGrath J.E., Inaba M., Miyatake K., Hori M., Ota K., Ogumi Z., Miyata S., Nishikata A., Siroma Z., Uchimoto Y., Yasuda K., Kimijima K., Iwashita N. Scientific aspects of polymer electrolyte fuel cell durability and degradation. *Chemical Reviews*, 107 (2007) 3904-3951.
- Boutonnet M., Kizling J., Stenius P., Maire G. The preparation of monodisperse colloidal metal particles from microemulsions. *Colloids and Surfaces*, 5 (1982) 209-225.
- Bradley J.R., Chen Y.L., Sturner H.W. The structure of carbon filaments and associated catalytic particles formed during pyrolysis of natural gas in steel tubes. *Carbon*, 23 (1985) 715-722.
- Brunauer S., Emmett P.H., Teller E. Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of the American Chemical Society*, 60 (1938) 309-319.
- Cai M., Ruthkosky M.S., Merzougui B., Swathirajan S., Balogh M.P., Oh S.H. Investigation of thermal and electrochemical degradation of fuel cell catalysts. *Journal of Power Sources*, 160 (2006) 977-986.
- Calvillo L. Catalizadores para pilas de combustible de electrolito polimérico. Tesis, (2008) Universidad de Zaragoza.

- Calvillo L., Gangeri M., Perathoner S., Centi G., Moliner R., Lázaro M.J. Effect of the support properties on the preparation and performance of platinum catalysts supported on carbon nanofibers. *Journal of Power Sources*, 192 (2009a) 144-150.
- Calvillo L., Lázaro M.J., Suelves I., Echegoyen Y., Bordejé E.G., Moliner R. Study of the surface chemistry of modified carbon nanofibers by oxidation treatments in liquid phase. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 9 (2009b) 4164-4169.
- Capek I. Preparation of metal nanoparticles in water-in-oil (w/o) microemulsions. *Advances in Colloid and Interface Science*, 110 (2004) 49-74.
- Carrette L., Friedrich K.A., Stimming U. Fuel cells - Fundamentals and applications. *Fuel Cells*, 1 (2001) 5-39.
- Carter J.L., Cusumano J.A., Sinfelt J.H. Hydrogenolysis of n-heptane over unsupported metals. *Journal of Catalysis*, 20 (1971) 223-229.
- Celzard A., Marêché J.F., Payot F., Furdin G. Electrical conductivity of carbonaceous powders. *Carbon*, 40 (2002) 2801-2815.
- Centi G., Perathoner S. Problems and perspectives in nanostructured carbon-based electrodes for clean and sustainable energy. *Catalysis Today*, 150 (2010) 151-162.
- Chambers A., Nemes T., Rodríguez N.M., Baker R.T.K. Catalytic behavior of graphite nanofiber supported nickel particles. 1. Comparison with other support media. *Journal of Physical Chemistry B*, 102 (1998) 2251-2258.
- Chang S.C., Weaver M.J. Coverage- and potential-dependent binding geometries of carbon monoxide at ordered low-index platinum- and rhodium-aqueous interfaces: comparisons with adsorption in corresponding metal-vacuum environments. *Surface Science*, 238 (1990) 142-162.
- Chen J., Li X., Li Y., Qin Y. Production of hydrogen and nanocarbon from direct decomposition of undiluted methane on high-nickeled Ni-Cu-alumina catalysts. *Chemistry Letters*, 32 (2003) 424-425.
- Chen D., Christensen K.O., Ochoa-Fernández E., Yu Z., Tøtdal B., Latoree N., Monzón A., Holmen A. Synthesis of carbon nanofibers: effects of Ni crystal size during methane decomposition. *Journal of Catalysis*, 229 (2005) 82-96.
- Chitrapu P., Lund C.R.F., Tsamopoulos A. A model for the catalytic growth of carbon filaments. *Carbon*, 30 (1992) 285-293.
- Chou J.T., Sasaki K. Microstructural analysis of catalyst/catalyst support interfaces of PEFC electrocatalysts. *Solid State Ionics*, 179 (2008) 1405-1408.

- Chun B.W., Davis C.R., He Q., Gustafson R.R. Development of surface acidity during electrochemical treatment of pan-carbon fibers. *Carbon*, 30 (1992) 177-187.
- Crabb E.M., Ravikumar M.K., Thompsett D., Hurford M., Rose A., Russell A.E. Effect of Ru surface composition on the CO tolerance of Ru modified carbon supported Pt catalysts. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 6 (2004) 1792-1798.
- Damjanovic A., Brusic V. Electrode kinetics of oxygen reduction on oxide-free platinum electrodes. *Electrochimica Acta*, 12 (1967) 615-628.
- Darmstadt H., Sümchen L., Ting J.M., Roland U., Kaliaguine S. and Roy C. Effects of surface treatment on the bulk chemistry and structure of vapor grown carbon fibers. *Carbon*, 35 (1997) 1581-1585.
- De Bokx P.K., Kock A.J.H.M., Boellaard E., Klop W., Geus J.W. The formation of filamentous carbon on iron and nickel catalysts. I. Thermodynamics. *Journal of Catalysis*, 96 (1985) 454-467.
- De Jong K.P., Geus J.W. Carbon nanofibers: catalytic synthesis and applications. *Catalysis Reviews - Science Engineering*, 42 (2000) 481-510.
- Dinh H.N., Ren X., Garzon F.H., Zelenay P., Gottesfeld S. Electrocatalysis in direct methanol fuel cells: in-situ probing of PtRu anode catalyst surfaces. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 491 (2000) 222-233.
- Echegoyen Y., Suelves I., Lázaro M.J., Sanjuán M.L., Moliner R. Thermo catalytic decomposition of methane over Ni-Mg and Ni-Cu-Mg catalysts: effect of catalyst preparation method. *Applied Catalysis A: General*, 333 (2007^a) 229-237.
- Echegoyen Y., Suelves I., Lázaro M.J., Moliner R., Palacios J.M. Hydrogen production by thermocatalytic decomposition of methane over Ni-Al and Ni-Cu-Al catalysts: Effect of calcination temperature. *Journal of Power Sources*, 169 (2007^b) 150-157.
- Echegoyen Y. Producción de hidrógeno por descomposición térmica catalítica de metano. Desarrollo de catalizadores basados en níquel. Tesis, (2007^c) Universidad de Zaragoza.
- Ekşioğlu B., Nadarajah A. Structural analysis of conical carbon nanofibers. *Carbon*, 44 (2006) 360-373.
- Endo M., Takeuchi K., Hiraoka T., Furuta T., Kasai T., Sun X., Kiang C.H., Dresselhaus M.S. Stacking nature of graphene layers in carbon nanotubes and nanofibres. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 58 (1997) 1707-1712.
- Eriksson S., Nylén U., Rojas S., Boutonnet M. Preparation of catalysts from microemulsions and their applications in heterogeneous catalysis. *Applied Catalysis A: General*, 265 (2004) 207-219.

- Ermakova M.A., Ermakov D.Y., Kuvshinov G.G., Plyasova L.M. New nickel catalysts for the formation of filamentous carbon in the reaction of methane decomposition. *Journal of Catalysis*, 187 (1999) 77-84.
- Ermakova M.A., Ermakov D.Y., Kuvshinov G.G. Effective catalysts for direct cracking of methane to produce hydrogen and filamentous carbon. Part I. Nickel catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 201 (2000) 61-70.
- Ermakova M.A., Ermakov D.Y., Chuvilin A.L., Kuvshinov G.G. 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.
- Euler K.J. The conductivity of compressed powders. A review. *Journal of Power Sources*, 3 (1978) 117-136.
- Feliu J.M., Orts J.M., Fernández-Vega A., Aldaz A., Clavilier J. Electrochemical studies in sulphuric acid solutions of adsorbed CO on Pt (111) electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 296 (1990) 191-201.
- Fenelonov V.B., Derevyankin A.Y., Okkel L.G., Avdeeva L.B., Zaikovskii V.I., Moroz E.M., Salanov A.N., Rudina N.A., Lokholobov V.A., Saikhutdinov S.K. Structure and texture of filamentous carbons produced by methane decomposition on Ni and Ni-Cu catalysts. *Carbon*, 35 (1997) 1129-1140.
- Ferrari A.C., Robertson J. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon. *Physical Review B*, 61 (2000) 14095-14107.
- Figueiredo J.L., Bernardo C.A., Chludzinski J.J.Jr., Baker R.T.K. The reversibility of filamentous carbon growth and gasification. *Journal of Catalysis*, 110 (1988) 127-138.
- Figueiredo J.L., Pereira M.F.R., Freitas M.M.A., Órfão J.J.M. Modification of the surface chemistry of activated carbons. *Carbon*, 37 (1999) 1379-1389.
- Frelink T., Visscher W., van Veen J.A.R. Particle size effect of carbon-supported platinum catalysts for the electrooxidation of methanol. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 382 (1995) 65-72.
- Freund A., Lang J., Lehmann T., Starz K.A. Improved Pt alloy catalysts for fuel cells. *Catalysis Today*, 27 (1996) 279-283.
- Fujiwara N., Friedrich K.A., Stimming U. Ethanol oxidation on PtRu electrodes studied by differential electrochemical mass spectrometry. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 472 (1999) 120-125.

- Gangeri M., Centi G., La Malfa A., Perathoner S., Vieira R., Pham-Huu C., Ledoux M.J. Electrocatalytic performances of nanostructured platinum-carbon materials. *Catalysis Today*, 102-103 (2005) 50-57.
- García G., Silva-Chong J.A., Guillén-Villafuerte O., Rodríguez J.L., González E.R., Pastor E. CO tolerant catalysts for PEM fuel cells. Spectroelectrochemical studies. *Catalysis Today*, 116 (2006) 415-421.
- García G., Baglio V., Stassi A., Pastor E., Antonucci V., Aricò A.S. Investigation of Pt-Ru nanoparticle catalysts for low temperature methanol electro-oxidation. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 11 (2007) 1229-1238.
- Gasteiger H.A., Ross P.N. Jr., Cairns E.J. LEIS and AES on sputtered and annealed polycrystalline Pt-Ru bulk alloys. *Surface Science*, 293 (1993) 67-80.
- Gasteiger H.A., Marković N., Ross P.N. Jr., Cairns E.J. CO electrooxidation on well-characterized Pt-Ru alloys. *Journal of Physical Chemistry*, 98 (1994) 617-625.
- Gasteiger H.A., Panels J.E., Yan S.G. Dependence of PEM fuel cell performance on catalyst loading. *Journal of Power Sources*, 127 (2004) 162-171.
- Gasteiger H.A., Kocha S.S., Sompalli B., Wagner F.T. Activity benchmarks and requirements for Pt, Pt-alloy, and non-Pt oxygen reduction catalysts for PEMFCs. *Applied Catalysis B: Environmental*, 56 (2005) 9-35.
- Gasteiger H.A., Gu W., Litteer 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*, Springer (2008) 225-233.
- Gloaguen F., Andolfatto F., Durand R., Ozil P. Kinetic study of electrochemical reactions at catalyst-recast ionomer interfaces from thin active layer modelling. *Journal of Applied Electrochemistry*, 24 (2004) 863-869.
- González D., Altin O., Eser S., García A.B. Temperature-programmed oxidation studies of carbon materials prepared from anthracites by high temperature treatment. *Materials Chemistry and Physics*, 101 (2007) 137-141.
- Green C.L., Kucernak A. Determination of the platinum and ruthenium surface areas in platinum-ruthenium alloy electrocatalysts by underpotential deposition of copper. I. Unsupported Catalysts. *Journal of Physical Chemistry B*, 106 (2002^a) 1036-1047.
- Green C.L., Kucernak A. Determination of the platinum and ruthenium surface areas in platinum-ruthenium alloy electrocatalysts by underpotential deposition of copper. II. Effect of surface composition on activity. *Journal of Physical Chemistry B*, 106 (2002^b) 11446-11456.

- Gregg S.J., Sing K.S.W. Adsorption, surface area and porosity. Academic Press Inc., ISBN: 0-12-300956-1 (1982) London.
- Guha A., Zawodzinski T.A. Jr., Schiraldi D.A. Surface-modified carbons as platinum catalyst support for PEM fuel cells. *Carbon*, 45 (2007) 1506-1517.
- Guha A., Zawodzinski T.A. Jr., Schiraldi D.A. Influence of carbon support microstructure on the polarization behavior of a polymer electrolyte membrane fuel cell membrane electrode assemblies. *Journal of Power Sources*, 195 (2010) 5167-5175.
- Guo J., Sun G., Wang Q., Wang G., Zhou Z., Tang S., Jiang L., Zhou B., Xin Q. Carbon nanofibers supported Pt-Ru electrocatalysts for direct methanol fuel cells. *Carbon*, 44 (2006) 152-157.
- Hellman H.L., van den Hoed R. Characterising fuel cell technology: challenges of the commercialisation process. *International Journal of Hydrogen Energy*, 32 (2007) 305-315.
- Helveg S., López-Cartes C., Sehested J., Hansen P.L., Clausen B.S., Rostrup-Nielsen J.R., Abild-Pedersen F., Nørskov J.K. Atomic-scale imaging of carbon nanofibre growth. *Nature*, 427 (2004) 426-429.
- Hoogers G. Fuel cell technology handbook. CRC Press, ISBN: 978-0-8493-0877-2 (2003) USA.
- Housmans T.H.M., Wonders A.H., Koper M.T.M. Structure sensitivity of methanol electrooxidation pathways on platinum: an on-line electrochemical mass spectrometry study. *Journal of Physical Chemistry B*, 110 (2006) 10021-10031.
- Hughes T.V., Chambers C.R. Manufacture of carbon filaments. US Patent 405480, (1889) .
- Igarashi H., Fujino T., Watanabe M. Hydrogen electro-oxidation on platinum catalysts in the presence of trace carbon monoxide. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 391 (1995) 119-123.
- Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*, 354 (1991) 56-58.
- Ismagilov Z.R., Kerzhentsev M.A., Shikina N.V., Lisitsyn A.S., Okhlopko L.B., Barnakov C.N., Sakashita M., Iijima T., Tadokoro K. Development of active catalysts for low Pt loading cathodes of PEMFC by surface tailoring of nanocarbon materials. *Catalysis Today*, 102-103 (2005) 58-66.
- 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.
- Iwasita T., Pastor E. A DEMS and Ftir spectroscopic investigation of adsorbed ethanol on polycrystalline platinum. *Electrochimica Acta*, 39 (1994) 531-537.

- Jablonski G.A., Geurts F.W., Sacco Jr A., Biederman R.R. Carbon deposition over Fe, Ni, and Co foils from CO-H₂-CH₄-CO₂-H₂O, CO-CO₂, CH₄-H₂, and CO-H₂-H₂O gas mixtures: I. Morphology. *Carbon*, 30 (1992) 87-98.
- Janssen G.J.M., Sitters E.F. Performance of thin-film cathodes for proton-exchange-membrane fuel cells based on high-surface-area carbon supports. *Journal of Power Sources*, 171 (2007) 8-17.
- Jiang J., Yi B. Thickness effects of a carbon-supported platinum catalyst layer on the electrochemical reduction of oxygen in sulfuric acid solution. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 577 (2005) 107-115.
- Jiménez V., Díaz J.A., Sánchez P., Valverde J.L., Romero A. Influence of the activation conditions on the porosity development of herringbone carbon nanofibers. *Chemical Engineering Journal*, 155 (2009) 931-940.
- Joo S.H., Kwon K., You D.J., Pak C., Chang H., Kim J.M. Preparation of high loading Pt nanoparticles on ordered mesoporous carbon with a controlled Pt size and its effects on oxygen reduction and methanol oxidation reactions. *Electrochimica Acta*, 54 (2009) 5746-5753.
- Kim M.S., Rodríguez N.M., Baker R.T.K. The interaction of hydrocarbons with copper-nickel and nickel in the formation of carbon filaments. *Journal of Catalysis*, 131 (1991) 60-73.
- 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.
- Kim S., Park S.J. Preparation and electrochemical behaviors of platinum nanoparticles impregnated on binary carbon supports as catalyst electrodes of direct methanol fuel cells. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 11 (2007) 821-828.
- Kinoshita K., Bett J. Electrochemical oxidation of carbon black in concentrated phosphoric acid at 135°C. *Carbon*, 11 (1973) 237-247.
- Kinoshita K. Particle size effects for oxygen reduction on highly dispersed platinum in acid electrolytes. *Journal of the Electrochemical Society*, 137 (1990) 845-848.
- Kinoshita K. *Electrochemical oxygen technology*. John Wiley & Sons Inc., ISBN: 978-0-471-57043-1 (1992) Canada.
- Kock A.J.H.M., De Bokx P.K., Boellaard E., Klop W., Geus J.W. The formation of filamentous carbon on iron and nickel catalysts. II. Mechanism. *Journal of Catalysis*, 96 (1985) 468-480.
- Kroto H.W., Heath J.R., O'Brien S.C., Curl R.F., Smalley R.E. C₆₀: Buckminsterfullerene. *Nature*, 318 (1985) 162-163.

- Kuvshinov G.G., Mogilnykh Y.I., Kuvshinov D.G., Zaikovskii V.I., Avdeeva L.B. Peculiarities of filamentous carbon formation in methane decomposition on Ni-containing catalysts. *Carbon*, 36 (1998) 87-97.
- Lamy C., Lima A., LeRhun V., Delime F., Coutanceau C., Léger J.M. Recent advances in the development of direct alcohol fuel cells (DAFC). *Journal of Power Sources*, 105 (2002) 283-296.
- Lázaro M.J., Echegoyen Y., Suelves I., Palacios J.M., Moliner R. Decomposition of methane over Ni-SiO₂ and Ni-Cu-SiO₂ catalysts: effect of catalyst preparation method. *Applied Catalysis A: General*, 329 (2007) 22-29.
- Ledoux M.J., Vieira R., Pham-Huu C., Keller N. New catalytic phenomena on nanostructured (fibers and tubes) catalysts. *Journal of Catalysis*, 216 (2003) 333-342.
- Lee S.J., Mukerjee S., McBreen J., Rho Y.W., Kho Y.T., Lee T.H. Effects of Nafion impregnation on performances of PEMFC electrodes. *Electrochimica Acta*, 43 (1998) 3693-3701.
- Lee K., Zhang J., Wang H., Wilkinson D.P. Progress in the synthesis of carbon nanotube- and nanofiber-supported Pt electrocatalysts for PEM fuel cell catalysis. *Journal of Applied Electrochemistry*, 36 (2006) 507-522.
- Leger J.M., Beden B., Lamy C. Carbon monoxide electrosorption on low index platinum single crystal electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 170 (1984) 305-317.
- Li Y., Chen J., Chang L., Qin Y. The doping effect of copper on the catalytic growth of carbon fibers from methane over a Ni/Al₂O₃ catalyst prepared from Feitknecht compound precursor. *Journal of Catalysis*, 178 (1998) 76-83.
- 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.
- 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.
- Lillo-Ródenas M.A., Cazorla-Amorós D., Linares-Solano A. Understanding chemical reactions between carbons and NaOH and KOH: An insight into the chemical activation mechanism. *Carbon*, 41 (2003) 267-275.
- Lizcano-Valbuena W.H., Paganin V.A., González E.R. Methanol electro-oxidation on gas diffusion electrodes prepared with Pt-Ru/C catalysts. *Electrochimica Acta*, 47 (2002) 3715-3722.
- Lozano-Castelló D., Lillo-Ródenas M.A., Cazorla-Amorós D., Linares-Solano A. Preparation of activated carbons from Spanish anthracite - I. Activation by KOH. *Carbon*, 39 (2001) 741-749.

- Maass S., Finsterwalder F., Frank G., Hartmann R., Merten C. Carbon support oxidation in PEM fuel cell cathodes. *Journal of Power Sources*, 176 (2008) 444-451.
- Maillard F., Simonov P.A., Savinova E.R. Carbon materials as supports for fuel cell electrocatalysts. Capítulo 12 de "Carbon materials for catalysis" Editado por P. Serp y J.L. Figueiredo. John Wiley & Sons, Inc., ISBN: 978-0-470-17885-0 (2009) New Jersey.
- Maiyalagan T. Pt–Ru nanoparticles supported PAMAM dendrimer functionalized carbon nanofiber composite catalysts and their application to methanol oxidation. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 13 (2008) 1561-1566.
- Marković N.M., Gasteiger H.A., Ross P.N.Jr., Jiang X., Villegas I., Weaver M.J. Electro-oxidation mechanisms of methanol and formic acid on Pt-Ru alloy surfaces. *Electrochimica Acta*, 40 (1995) 91-98.
- Monthieux M., Kuznetsov V.L. Who should be given the credit for the discovery of carbon nanotubes?. *Carbon*, 44 (2006) 1621-1623.
- Mukerjee S., Srinivasan S. Enhanced electrocatalysis of oxygen reduction on platinum alloys in proton exchange membrane fuel cells. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 357 (1993) 201-224.
- Mukerjee S., McBreen J. Effect of particle size on the electrocatalysis by carbon-supported Pt electrocatalysts: An in situ XAS investigation. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 448 (1998) 163-171.
- Muradov N. Hydrogen via methane decomposition: An application for decarbonization of fossil fuels. *International Journal of Hydrogen Energy*, 26 (2001) 1165-1175.
- Nakamizo M., Honda H., Inagaki M. Raman spectra of ground natural graphite. *Carbon*, 16 (1978) 281-283.
- Nolan P.E., Lynch D.C., Cutler A.H. Carbon deposition and hydrocarbon formation on group VIII metal catalysts. *Journal of Physical Chemistry*, 102 (1998) 4165-4175.
- Nores-Pondal F.J., Vilella I.M.J., Troiani H., Granada M., de Miguel S.R., Scelza O.A., Corti H.R. Catalytic activity vs. size correlation in platinum catalysts of PEM fuel cells prepared on carbon black by different methods. *International Journal of Hydrogen Energy*, 34 (2009) 8193-8203.
- Oh H.S., Kim K., Ko Y.J., Kim H. Effect of chemical oxidation of CNFs on the electrochemical carbon corrosion in polymer electrolyte membrane fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35 (2010) 701-708.
- Orazem M.E., Tribollet B. *Electrochemical impedance spectroscopy*. Wiley, ISBN: 978-0-470-04140-6 (2008) Estados Unidos.

- Pantea D., Darmstadt H., Kaliaguine S., Sümmchen L., Roy C. Electrical conductivity of thermal carbon blacks: Influence of surface chemistry . *Carbon*, 39 (2001) 1147-1158.
- Park C., Baker R.T.K. Catalytic behavior of graphite nanofiber supported nickel particles. 2. The influence of the nanofiber structure . *Journal of Physical Chemistry B*, 102 (1998) 5168-5177.
- Park S.J., Park J.M., Seo M.K. Electrocatalytic properties of graphite nanofibers-supported platinum catalysts for direct methanol fuel cells. *Journal of Colloid Interface Science*, 337 (2009) 300-303.
- Parsons R., VanderNoot T. The oxidation of small organic molecules. A survey of recent fuel cell related research. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 257 (1988) 9-45.
- Patrick J.W. Porosity in carbons. Edward Arnold, ISBN: 0 340 544732 (1995) Reino Unido.
- Paul B.K., Moulik S.P. Uses and applications of microemulsions. *Current Science*, 80 (2001) 990-1001.
- Paulus U.A., Schmidt T.J., Gasteiger H.A., Behm R.J. Oxygen reduction on a high-surface area Pt/Vulcan carbon catalyst: a thin-film rotating ring-disk electrode study. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 495 (2001) 134-145.
- 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.
- Peng Z., Yang H. Designer platinum nanoparticles: control of shape, composition in alloy, nanostructure and electrocatalytic property. *Nano Today*, 4 (2009) 143-164.
- Peña D. Regresión y diseño de experimentos. Alianza Editorial, ISBN: 9788420686950 (2002) Madrid.
- Petrow H.G., Allen R.J. Catalytic platinum metal particles on a substrate and method of preparing the catalyst. US Patent 3992331, (1976).
- Pham-Huu C., Keller N., Charbonniere L.J., Ziessel, Ledoux M.J. Carbon nanofiber supported palladium catalyst for liquid-phase reactions. An active and selective catalyst for hydrogenation of C=C bonds. *Chemical Communications*, (2000) 1871.
- Pham-Huu C., Keller N., Ehret G., Charbonniere L.J., Ziessel, Ledoux M.J. Carbon nanofiber supported palladium catalyst for liquid-phase reactions an active and selective catalyst for hydrogenation of cinnamaldehyde into hydrocinnamaldehyde. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 170 (2001) 155-163.

- Pinilla J.L. Descomposición catalítica de gas natural para la producción de hidrógeno y carbono. Tesis, (2008^a) Universidad de Zaragoza.
- Pinilla J.L., Suelves I., Lázaro M.J., Moliner R., Palacios J.M. Activity of NiCuAl catalyst in methane decomposition studied using a thermobalance and the structural changes in the Ni and the deposited carbon. *International Journal of Hydrogen Energy*, 33 (2008^b) 2515-2524.
- Planeix J.M., Coustel N., Coq B., Brotons V., Kumbhar P.S., Dutartre r., Geneste P., Bernier P., Ajayan P.M. Application of carbon nanotubes as supports in heterogeneous catalysis. *Journal of the American Chemical Society*, 116 (1994) 7935-7936.
- Planes G.A., García G., Pastor E. High performance mesoporous Pt electrode for methanol electrooxidation. A DEMS study. *Electrochemistry Communications*, 9 (2007) 839-844.
- Plomp A.J., Su D.S., de Jong K.P., Bitter J.H. On the nature of oxygen-containing surface groups on carbon nanofibers and their role for platinum depositions: an XPS and titration study. *Journal of Physical Chemistry C*, 113 (2009) 9865-9869.
- 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.
- 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.
- Reshetenko T.V., Avdeeva L.B., Ismagilov Z.R., Chuvilin A.L., Ushakov V.A. Carbon capacious Ni-Cu-Al₂O₃ catalysts for high-temperature methane decomposition. *Applied Catalysis A: General*, 247 (2003^a) 51-63.
- Reshetenko T.V., Avdeeva L.B., Ismagilov Z.R., Pushkarev V.V., Cherepanova S.V., Chuvilin A.L., Likhobov V.A. Catalytic filamentous carbon. Structural and textural properties. *Carbon*, 41 (2003^b) 1605-1615.
- Rodríguez N.M. A review of catalytically grown carbon nanofibers. *Journal of Materials Research*, 8 (1993) 3233-3250.
- 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.
- Rodríguez N.M., Chambers A., Baker R.T.K. Catalytic engineering of carbon nanostructures. *Langmuir*, 11 (1995) 3862-3866.
- Rodríguez P., Herrero E., Solla-Gullón J., Vidal-Iglesias F.J., Aldaz A., Feliu J.M. Specific surface reactions for identification of platinum surface domains. Surface characterization and electrocatalytic tests. *Electrochimica Acta*, 50 (2005) 4308-4317.

- Rodríguez-Reinoso, F., Molina-Sabio, M. Activated carbons from lignocellulosic materials by chemical and/or physical activation: an overview. *Carbon*, 30 (1992) 1111-1118.
- Rodríguez-Reinoso F. The role of carbon materials in heterogeneous catalysis. *Carbon*, 36 (1998) 159-175.
- Rojas S., García-García F.J., Járas S., Martínez-Huerta M.V., Fierro J.L.G., Boutonnet M. Preparation of carbon supported Pt and PtRu nanoparticles from microemulsion: electrocatalysts for fuel cell applications. *Applied Catalysis A: General*, 285 (2005) 24-35.
- Romero A., Garrido A., Nieto-Márquez A., de la Osa A.R., de Lucas A., Valverde J.L. The influence of operating conditions on the growth of carbon nanofibers on carbon nanofiber-supported nickel catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 319 (2007) 246-258.
- Romero A., Garrido A., Nieto-Márquez A., Sánchez P., de Lucas A., Valverde J.L. Synthesis and structural characteristics of highly graphitized carbon nanofibers produced from the catalytic decomposition of ethylene: influence of the active metal (Co, Ni, Fe) and the zeolite type support. *Microporous and Mesoporous Materials*, 110 (2008) 318-329.
- Ros T.G. Rhodium complexes and particles on carbon nanofibres. Tesis, ISBN: 90-393-2900-1 (2002^a) University of Utrecht.
- Ros T.G., van Dillen A.J., Geus J.W., Koningsberger D.C. Surface oxidation of carbon nanofibres. *Chemistry - A European Journal*, 8 (2002^b) 1151-1162.
- Ros T.G., van Dillen A.J., Geus J.W., Koningsberger D.C. Surface structure of untreated parallel and fishbone carbon nanofibres: an infrared study. *ChemPhysChem*, 3 (2002^c) 209-214.
- Salgado J.R.C., Antolini E., González E.R. Structure and activity of carbon-supported Pt-Co electrocatalysts for oxygen reduction. *Journal of Physical Chemistry B*, 108 (2004) 17767-17774.
- Salgado J.R.C., Quintana J.J., Calvillo L., Lázaro M.J., Cabot P.L., Esparbé I., Pastor E. Carbon monoxide and methanol oxidation at platinum catalysts supported on ordered mesoporous carbon: the influence of functionalization of the support. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 10 (2008) 6796-6806.
- Sarma L.S., Taufany F., Hwang B.J. Electrocatalyst characterization and activity validation - Fundamentals and methods. Capítulo 3 de "Electrocatalysis of direct methanol fuel cells". Wiley, ISBN: 978-3-527-32377-7 (2009) Weinheim.
- Schmidt V.M., Ianniello R., Pastor E., González S. Electrochemical reactivity of ethanol on porous Pt and PtRu: oxidation/reduction reactions in 1 M HClO₄. *Journal of Physical Chemistry*, 100 (1996) 17901-.

- Schmidt T.J. High-temperature polymer electrolyte fuel cells: durability insights. *Polymer Electrolyte Fuel Cell Durability*, Springer (2009) 199-221.
- Schmittinger W., Vahidi A. A review of the main parameters influencing long-term performance and durability of PEM fuel cells. *Journal of Power Sources*, 180 (2008) 1-14.
- Serp P., Corrias M., Kalck P. Carbon nanotubes and nanofibers in catalysis. *Applied Catalysis A: General*, 253 (2003) 337-358.
- Serp P. Carbon nanotubes and nanofibers in catalysis. Capítulo 9 de "Carbon materials for catalysis" Editado por P. Serp y J.L. Figueiredo. John Wiley & Sons, ISBN: 978-0-470-17885-0 (2009^a) New Jersey.
- Serp P., Figueiredo J.L. Carbon materials for catalysis. John Wiley & Sons, ISBN: 978-0-470-17885-0 (2009^b) New Jersey.
- Shaikhutdinov S.K., Avdeeva L.B., Goncharova O.V., Kochubey D.I., Novgorodov B.N., Plyasova L.M. Coprecipitated Ni-Al and Ni-Cu-Al catalysts for methane decomposition and carbon deposition. I. Genesis of calcined and reduced catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 126 (1995) 125-139.
- Shaikhutdinov S.K., Zaikovskii V.I., Avdeeva L.B. Coprecipitated Ni-alumina and Ni-Cu-alumina catalysts of methane decomposition and carbon deposition. III. Morphology and surface structure of the carbon filaments. *Applied Catalysis A: General*, 148 (1996) 123-133.
- Shao Y., Yin G., Zhang J., Gao Y. Comparative investigation of the resistance to electrochemical oxidation of carbon black and carbon nanotubes in aqueous sulfuric acid solution. *Electrochimica Acta*, 51 (2006) 5853-5857.
- Shao Y., Yin G., Gao Y. Understanding and approaches for the durability issues of Pt-based catalysts for PEM fuel cell. *Journal of Power Sources*, 171 (2007) 558-566.
- Shao Y., Liu J., Wang Y., Lin Y. Novel catalyst support materials for PEM fuel cells: current status and future prospects. *Journal of Materials Chemistry*, 19 (2009) 46-59.
- Sing K.S.W., Everett D.H., Haul R.A.W., Moscov L., Pierotti R.A., Rouquérol J., Siemieniowska T. Reporting physisorption data for gas/solid systems. *Pure & Applied Chemistry*, 57 (1985) 603-619.
- Sing K. The use of nitrogen adsorption for the characterisation of porous materials. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 187-188 (2001) 3-9.
- Siroma Z., Ishii K., Yasuda K., Miyazaki Y., Inaba M., Tasaka A. Imaging of highly oriented pyrolytic graphite corrosion accelerated by Pt particles. *Electrochemistry Communications*, 7 (2005) 1153-1156.

- Siroma Z., Ishii K., Yasuda K., Inaba M., Tasaka A. Stability of platinum particles on a carbon substrate investigated by atomic force microscopy and scanning electron microscopy. *Journal of Power Sources*, 171 (2007) 524-529.
- 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^a) 240-249.
- Snoeck J.W., Froment G.F., Fowles M. Kinetic study of the carbon filament formation by methane cracking on a nickel catalyst. *Journal of Catalysis*, 169 (1997^b) 250-262.
- Solla-Gullón J. Caracterización y comportamiento electroquímico de nanopartículas metálicas preparadas en microemulsión. Tesis, (2003) Universidad de Alicante.
- Solla-Gullón J., Vidal-Iglesias F.J., Montiel V., Aldaz A. Electrochemical characterization of platinum-ruthenium nanoparticles prepared by water-in-oil microemulsion. *Electrochimica Acta*, 49 (2004) 5079-5088.
- Srinivasan Fuel cells. From fundamentals to applications. Springer, ISBN: 0-387-25116-2 (2006) Estados Unidos.
- Stassi A., D'Urso C., Baglio V., Di Blasi A., Antonucci V., Aricò A.S., Castro Luna A.M., Bonesi A., Triaca W.E. Electrocatalytic behaviour for oxygen reduction reaction of small nanostructured crystalline bimetallic Pt-M supported catalysts. *Journal of Applied Electrochemistry*, 36 (2006) 1143-1149.
- 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*, 9 (2009) 201-208.
- Steigerwalt E.S., Deluga G.A., Cliffel D.E., Lukehart C.M. A Pt-Ru/Graphitic carbon nanofiber nanocomposite exhibiting high relative performance as a direct-methanol fuel cell anode catalyst. *Journal of Physical Chemistry B*, 105 (2001) 8097-8101.
- Steigerwalt E.S., Deluga G.A., Lukehart C.M. Pt-Ru/Carbon fiber nanocomposites: synthesis, characterization, and performance as anode catalysts of direct methanol fuel cells. A search for exceptional performance. *Journal of Physical Chemistry B*, 106 (2002) 760-766.
- Steigerwalt E.S., Deluga G.A., Lukehart C.M. Rapid preparation of Pt-Ru/graphitic carbon nanofiber nanocomposites as DMFC anode catalysts using microwave processing. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 3 (2003) 247-251.
- Suelves I., Lázaro M.J., Moliner R., Corbella B.M., Palacios J.M. Hydrogen production by thermo catalytic decomposition of methane on Ni-based catalysts: influence of operating

- conditions on catalyst deactivation and carbon characteristics. *International Journal of Hydrogen Energy*, 30 (2005) 1555-1567.
- 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.
- Tamizhmani G., Dodelet J.P., Guay D. Crystallite size effects of carbon-supported platinum on oxygen reduction in liquid acids. *Journal of the Electrochemical Society*, 143 (1996) 18-23.
- Tang H., Chen J., Nie L., Liu D., Deng W., Kuang Y., Yao S. High dispersion and electrocatalytic properties of platinum nanoparticles on graphitic carbon nanofibers (GCNFs). *Journal of Colloid and Interface Science*, 269 (2004) 26-31.
- Toebes M.L., Bitter J.H., Van Dillen A.J., De Jong K.P. Impact of the structure and reactivity of nickel particles on the catalytic growth of carbon nanofibers. *Catalysis Today*, 76 (2002) 33-42.
- Toebes M.L. Carbon nanofibers as catalyst support for noble metals. Tesis, (2004^a) University of Utrecht.
- Toebes M.L., Van Heeswijk J.M.P., Bitter J.H., van Dillen A.J., De Jong K.P. The influence of oxidation on the texture and the number of oxygen-containing surface groups of carbon nanofibers. *Carbon*, 42 (2004^b) 307-315.
- Toebes M.L., van der Lee M.K., Tang L.M., Veld M.H.H., Bitter J.H., van Dillen A.J., de Jong K.P. Preparation of carbon nanofiber supported platinum and ruthenium catalysts: comparison of ion adsorption and homogeneous deposition precipitation. *Journal of Physical Chemistry B*, 108 (2004^c) 11611-11619.
- Tuinstra F., Koenig J.L. Raman spectrum of graphite. *Journal of Chemical Physics*, 53 (1970) 1126-1130.
- Van der Lee M.K., Van Dillen A.J., Geus J.W., De Jong K.P., Bitter J.H. Catalytic growth of macroscopic carbon nanofiber bodies with high bulk density and high mechanical strength. *Carbon*, 44 (2006) 629-637.
- Vielstich W., Lamm A., Gasteiger H.A. *Handbook of fuel cells - Fundamentals, technology and applications*. John Wiley & Sons, ISBN: 0-471-49926-9 (2003).
- Villacampa J.I., Royo C., Romeo E., Montoya J.A., Del Angel P., Monzón A. Catalytic decomposition of methane over Ni-Al₂O₃ coprecipitated catalysts. Reaction and regeneration studies. *Applied Catalysis A: General*, 252 (2003) 363-383.

- Wang Y., Ren J., Deng K., Gui L., Tang Y. Preparation of tractable platinum, rhodium, and ruthenium nanoclusters with small particle size in organic media. *Chemistry of Materials*, 12 (2000) 1622-1627.
- Watanabe M., Motoo S. Electrocatalysis by ad-atoms. Part III. Enhancement of the oxidation of carbon monoxide on platinum by ruthenium ad-atoms. *Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 60 (1975) 275-283.
- Watanabe M., Uchida M., Motoo S. Preparation of highly dispersed Pt+Ru alloy clusters and the activity for the electrooxidation of methanol. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 229 (1987) 395-406.
- Watanabe M., Sei H., Stonehart P. The influence of platinum crystallite size on the electroreduction of oxygen. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 261 (1989a) 375-387.
- Watanabe M., Saegusa S., Stonehart P. High platinum electrocatalyst utilizations for direct methanol oxidation. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 271 (1989b) 213-220.
- Wee J.H., Lee K.Y., Kim S.H. Fabrication methods for low-Pt-loading electrocatalysts in proton exchange membrane fuel cell systems. *Journal of Power Sources*, 165 (2007) 667-677.
- Wikander K., Hungria A.B., Midgley P.A., Palmqvist A.E.C., Holmberg K., Thomas J.M. Incorporation of platinum nanoparticles in ordered mesoporous carbon. *Journal of Colloid and Interface Science*, 305 (2007) 204-208.
- Wu J., Yuan X.Z., Wang H., Blanco M., Martin J.J., Zhang J. Diagnostic tools in PEM fuel cell research: Part I Electrochemical techniques. *International Journal of Hydrogen Energy*, 33 (2008a) 1735-1746.
- Wu J., Yuan X.Z., Martin J.J., Wang H., Zhang J., Shen J., Wu S., Merida W. A review of PEM fuel cell durability: degradation mechanisms and mitigation strategies. *Journal of Power Sources*, 184 (2008b) 104-119.
- Xu W., Zhou X., Liu C., Xing W., Lu T. The real role of carbon in Pt/C catalysts for oxygen reduction reaction. *Electrochemistry Communications*, 9 (2007) 1002-1006.
- Yang R.T., Chen J.P. Mechanism of carbon filament growth on metal catalysts. *Journal of Catalysis*, 115 (1989) 52-64.
- Yang W., Yang S., Guo J., Sun G., Xin Q. Comparison of CNF and XC-72 carbon supported palladium electrocatalysts for magnesium air fuel cell. *Carbon*, 45 (2007) 397-401.
- Ye J.S., Liu X., Cui H.F., Zhang W.D., Sheu F.S., Lim T.M. Electrochemical oxidation of multi-walled carbon nanotubes and its application to electrochemical double layer capacitors. *Electrochemistry Communications*, 7 (2005) 249-255.

- Yoon S.H., Lim S., Song Y., Ota Y., Qiao W., Tanaka A., Mochida I. KOH activation of carbon nanofibers. *Carbon*, 42 (2004) 1723-1729.
- Yu Z, Chen D, Tøtdal B, Holmen A. Parametric study of carbon nanofiber growth by catalytic ethylene decomposition on hydrotalcite derived catalysts. *Materials Chemistry and Physics*, 92 (2005) 71-81.
- Yu X., Ye S. Recent advances in activity and durability enhancement of Pt/C catalytic cathode in PEMFC. Part I. Physico-chemical and electronic interaction between Pt and carbon support, and activity enhancement of Pt/C catalyst. *Journal of Power Sources*, 172 (2007^a) 133-144.
- 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^b) 145-154.
- Yuan F., Yu H.K., Ryu H. Preparation and characterization of carbon nanofibers as catalyst support material for PEMFC. *Electrochimica Acta*, 50 (2004) 685-691.
- Zaragoza-Martín F., Sopeña-Escario D., Morallón E., Salinas-Martínez de Lecea C. Pt/carbon nanofibers electrocatalysts for fuel cells. Effect of the support oxidizing treatment. *Journal of Power Sources*, 171 (2007) 302-309.
- Zavarukhin S.G., Kuvshinov G.G. The kinetic model of formation of nanofibrous carbon from CH₄-H₂ mixture over a high-loaded nickel catalyst with consideration for the catalyst deactivation. *Applied Catalysis A: General*, 272 (2004) 219-227.
- Zhang Y., Smith K.J. A kinetic model of CH₄ decomposition and filamentous carbon formation on supported Co catalysts. *Journal of Catalysis*, 231 (2005) 354-364.
- Zhang J., Xie Z., Zhang J., Tang Y., Song C., Navessin T., Shi Z., Song D., Wang H., Wilkinson D.P., Liu Z.S., Holdcroft S. High temperature PEM fuel cells. *Journal of Power Sources*, 160 (2006) 872-891.
- Zhang S., Yuan X.Z., Hin J.N.C., Wang H., Friedrich K.A. Schulze M. A review of platinum-based catalyst layer degradation in proton exchange membrane fuel cells. *Journal of Power Sources*, 194 (2009^a) 588-600.
- Zhang S., Yuan X., Wang H., Mérida W., Zhu H., Shen J., Wu S., Zhang J. A review of accelerated stress tests of MEA durability in PEM fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, 34 (2009^b) 388-404.
- Zheng J.S., Zhang X.S., Li P., Zhu J., Zhou X.G., Yuan W.K. Effect of carbon nanofiber microstructure on oxygen reduction activity of supported palladium electrocatalyst. *Electrochemistry Communications*, 9 (2007) 895-900.

- Zheng J.S., Wang M.X., Zhang X.S., Wu Y.X., Li P., Zhou X.G., Yuan W.K. Platinum/carbon nanofiber nanocomposite synthesized by electrophoretic deposition as electrocatalyst for oxygen reduction. *Journal of Power Sources*, 175 (2008^a) 211-216.
- Zheng J.S., Zhang X.S., Li P., Zhou X.G., Yuan W.K. Microstructure effect of carbon nanofiber on electrocatalytic oxygen reduction reaction. *Catalysis Today*, 131 (2008^b) 270-277.
- Zheng J.S., Zhang X.S., Li P., Zhou X.G., Chen D., Liu Y., Yuan W.K. Oxygen reduction reaction properties of carbon nanofibers: effect of metal purification. *Electrochimica Acta*, 53 (2008^c) 3587-3596.
- Zheng J.S., Wang X.Z., Qiao J.L., Yang D.J., Li B., Li P., Iv H., Ma J.X. Ir-V nanoparticles supported on microstructure controlled carbon nanofibers as electrocatalyst for oxygen reduction reaction. *Electrochemistry Communications*, 12 (2010) 27-31.
- Zhou W., Zhou Z., Song S., Li W., Sun G., Tsiakaras P., Xin Q. Pt based anode catalysts for direct ethanol fuel cells. *Applied Catalysis B: Environmental*, 46 (2003) 273-285.
- Zhou J.H., Sui Z.J., Zhu J., Li P., Chen D., Dai Y.C., Yuan W.K. Characterization of surface oxygen complexes on carbon nanofibers by TPD, XPS and FT-IR. *Carbon*, 45 (2007) 785-796.
- Zhu Y.A., Dai Y.C., Chen D., Yuan W.K. First-principles study of carbon diffusion in bulk nickel during the growth of fishbone-type carbon nanofibers. *Carbon*, 45 (2007^a) 21-27.
- Zhu Y.A., Dai Y.C., Chen D., Yuan W.K. First-principles study of C chemisorption and diffusion on the surface and in the subsurfaces of Ni(111) during the growth of carbon nanofibers. *Surface Science*, 601 (2007^b) 1319-1325.

PUBLICACIONES DERIVADAS DE LA TESIS

Lista de publicaciones derivadas del trabajo desarrollado a lo largo de esta tesis doctoral:

Carbon nanofiber growth optimization for their use as electrocatalyst support in proton exchange membrane (PEM) fuel cells, M.J. Lázaro, D. Sebastián, I. Suelves, R. Moliner, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* , 9 (2009) 4353-4359.

Carbon nanofibers as electrocatalyst support for fuel cells: effect of hydrogen on their properties in CH₄ decomposition, D. Sebastián, I. Suelves, M.J. Lázaro, R. Moliner, *Journal of Power Sources* , 192 (2009) 51-56.

Influence of carbon nanofiber properties as electrocatalyst support on the electrochemical performance for PEM fuel cells, D. Sebastián, J.C. Calderón, J.A. González-Expósito, E. Pastor, M.V. Martínez-Huerta, I. Suelves, R. Moliner, M.J. Lázaro, *International Journal of Hydrogen Energy*, 35 (2010) 9934-9942.

The effect of the functionalization of carbon nanofibers on their electronic conductivity, D. Sebastián, I. Suelves, R. Moliner, M.J. Lázaro, *Carbon*, 48 (2010) 4421-4431.

The influence of carbon nanofiber properties on the cathodic behavior in low temperature fuel cells, D. Sebastián, M.J. Lázaro, I. Suelves, R. Moliner, V. Baglio, A. Stassi, A.S. Aricò, *International Journal of Hydrogen Energy* (enviado).

Carbon Nanofiber Growth Optimization for Their Use as Electrocatalyst Support in Proton Exchange Membrane (PEM) Fuel Cells

M. J. Lázaro*, D. Sebastián, I. Suelves, and R. Moliner

Instituto de Carboquímica CSIC, Miguel Luesma Castán 4, 50018 Zaragoza, Spain

Carbon nanofiber (CNF) growth by catalytic decomposition of methane in a fixed-bed reactor was studied out to elucidate the influence of some important reaction conditions: temperature, space velocity and reactant partial pressure, in the morphological properties of the carbonaceous material obtained. The main objective is to synthesize a suitable carbonaceous nanomaterial to be used as support in platinum based electrocatalysts for Proton Exchange Membrane Fuel Cells (PEMFC) which improves current carbon blacks. High specific surface area is required in an electrocatalyst support since platinum dispersion is enhanced and so a cost-effective usage and high catalytic activity. Good electrical conductivity of carbon support is also required since the fuel cell power density is improved. With this proposal, characterization was carried out by nitrogen physisorption, XRD, SEM and TPO. The results were analysed by a factorial design and analysis of variance (ANOVA) in order to find an empirical correlation between operating conditions and CNF characteristics. It was found that the highest specific surface area and pore volume were found at 823 K and at a space velocity of $10 \text{ L gcat}^{-1} \text{ h}^{-1}$. The graphitic character of CNF, which is known to influence the electrical conductivity, presented a maximum value at temperatures between 923 K and 973 K. SEM images showed a narrow size distribution of CNF diameter between 40 and 90 nm and homogeneous appearance.

Keywords: Carbon Nanofiber, Electrocatalyst Support, PEMFC, Factorial Design.

1. INTRODUCTION

Carbon nanofibers (CNFs) and nanotubes (CNTs) have created great interest in the development of these materials for a number of applications including energy storage,^{1–3} selective adsorption,⁴ composite applications,^{5,6} catalyst support^{7–9} and fuel cell components.^{10–13}

These carbon nanostructures are promising materials as catalyst support in specific applications due to their unique characteristics, which are mainly: resistance to acid/basic media, possibility to control, up to certain limits, the porosity and surface chemistry, good electrical and mechanical properties and easy recovery of precious metals.

Specifically talking, the support material of the electrocatalysts (anode and cathode) in a Proton Exchange Membrane Fuel Cell (PEMFC) should provide a high electric conductivity, high and uniform platinum dispersion, good reactant mass transfer (from gas phase to metal active

sites and vice versa) and good resistance to corrosion.¹⁰ In addition to the mentioned requirements, the mass production of PEMFC electrocatalysts with low-Pt loading and high Pt utilization is critical for automotive and mobile applications.¹⁴

Currently, carbon black supports (Vulcan XC-72R) are widely used with this purpose, but recent publications indicate the possibility to improve the efficiency of electrocatalysts by using novel carbon supports, such as ordered mesoporous carbons,^{15–18} carbon aerogels,^{19,20} carbon xerogels,^{21–23} carbon nanofibers^{10,11,24,25} and carbon nanotubes.^{12,26}

Unlike in CNTs, the surface of CNFs is present as graphite edges which are thought to give a strong interaction between the support and the active phase.²⁷ Additionally, the low cost of CNF production compared with CNT production would allow industry to produce high quantities of CNFs at reasonable prices.⁵

The production of carbon nanofilaments can be performed by decomposition of a carbon-containing gas (CH_4 , C_2H_4 , CO , etc.) over catalysts traditionally

*Author to whom correspondence should be addressed.

composed by metals of the iron subgroup (Fe, Co, Ni) and their alloys.²⁸

Several parameters are known to influence CNF growth in methane catalytic decomposition reaction, such as catalyst composition, temperature, reactants partial pressures and space velocity, among others.^{27, 29, 30} These parameters also influence the intrinsic properties of the carbonaceous material such as electric conductivity, specific surface area, pore volume, homogeneity, CNF diameter, graphitization degree or stability under oxidation conditions.

This work has focused in the study of textural properties, crystalline structure, morphology and thermal stability in the catalytic decomposition of methane over a high-nickel catalyst varying operating conditions in a fixed-bed reactor. As a first approach, a factorial design of experiments was carried out in order to obtain the relationship between the experimental variables and the responses within a limited experimental domain.³¹ The main disadvantage of this type of design is the lack of fitting of the empirical models when an optimum value (minimum or maximum) of one or more response variables is present in the selected domain. When this occurs, an optimization technique can be used, by means of response surface or simplex method, to find the optimum conditions. In the case that a variable is more influential than the others, classical design can be performed varying only that variable and keeping the rest at constant values, which implies a simple way to analyze the results.

2. EXPERIMENTAL DETAILS

2.1. CNF Growth

High-nickel Ni:Cu:Al₂O₃ (Ni:Cu:Al 78:6:16) catalyst was prepared by coprecipitation of metal nitrates, calcination at 723 K during 8 hours and reduction of 300 mg of the catalyst precursor (a mixture of the metal oxides) under a hydrogen flow of 20 ml/min at 823 K for 3 hours, as described elsewhere.³²

CNF growth was then performed in a fixed-bed quartz reactor with 16 mm of internal diameter and 650 mm long. Typically, the catalyst is placed into the reactor and heated by an electric furnace under nitrogen flow up to the desired temperature. Then, the reactant feed passes through the catalyst sample for ten hours and the outlet flow is hourly analysed by gas chromatography using a VARIAN CP4900 chromatograph. At the end the reactor is slowly cooled under nitrogen flow to room temperature.

2.2. CNF Characterization

Samples of carbon nanofibers obtained in the experiments previously described were characterized by nitrogen physisorption, XRD, SEM and TPO.

Textural properties such as specific surface area, pore volume and mesoporosity were calculated from nitrogen

adsorption–desorption isotherms, measured at 77 K using a Micromeritics ASAP 2020. Total surface area and pore volumes were determined using the Brunauer-Emmet-Teller (BET) equation and the single point method, respectively. Microporosity was determined from *t*-plot method.

The structural properties of CNF were studied by X-Ray Diffraction. XRD patterns were performed using a Bruker AXS D8 Advance diffractometer with a θ - θ configuration and using Cu K α radiation.

The morphology of CNF was studied by Scanning Electron Microscopy (SEM), using a Hitachi S-3400 N. CNF diameters have been determined from SEM micrographs by direct measurement of thirty different fibers in three micrographs, each one in different grains in the same sample.

Finally, stability under oxidation conditions was studied by Temperature Programmed Oxidation (TPO). TPO experiments were carried out under a flow of air using a heating rate of 5 K/min from room temperature up to 1123 K on a thermogravimetric analyzer Cahn TG-2151.

2.3. Design of Experiments (DOE)

A factorial 2³ design with three factors at two levels and three replications in the central point was carried out to analyze how temperature, space velocity and methane partial pressure affect to CNF properties of interest for their application in PEMFC. The selected values of these parameters at every level are shown in Table I. An appropriate Design of Experiments (DOE) allows us to determine the relationship between the different factors and the response variables by comparison with experimental error variance by using a basic statistic method.³¹ When the experimental variables and responses have been defined, the experiments can be planned and performed in such a way that a maximum of information is gained from a minimum of experiments. Additionally, reproducibility can be determined by means of the replications in the central point.

Some of the response variables, such as structural characteristics of graphite or thermal stability, did not correspond with a linear behaviour in the studied interval, which could indicate that an optimum value can be found within the domain limits. In order to further investigate the effect of the most influential parameter, temperature,

Table I. Selected levels in DOE for temperature, space velocity and methane partial pressure.

Variable	Level		
	−1	0	+1
Temperature (K)	823	923	1023
Space velocity (LSTP gcat ^{−1} h ^{−1})	4	7	10
CH ₄ partial pressure (atm)	0.5	0.75	1

on these characteristics, a group of experiments was carried out, with two space velocities of 4 L gcat⁻¹ h⁻¹ and 10 L gcat⁻¹ h⁻¹ and pure methane, varying temperature from 823 K to 1023 K in intervals of 50 K.

All these samples are labelled in the paper indicating three numbers: the first one is the temperature (K), the second one is the space velocity (L gcat⁻¹ h⁻¹) and the last one is the partial pressure of methane (atm). Replications of experiments are distinguished by a number between square brackets.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. CNF Growth

The amount of deposited carbon in each test was monitored from hydrogen and methane data obtained by chromatography and a simple mass balance to the reaction system (Eq. (1)).

$$\frac{W_C}{W_{\text{cat}}} = \frac{(f_{\text{in}}^{\text{CH}_4} - f_{\text{out}}^{\text{CH}_4}) \Delta t M_C}{W_{\text{cat}}} \quad [\text{gC gcat}^{-1}] \quad (1)$$

where W_C , W_{cat} are the grams of deposited carbon (CNF) and catalyst respectively, $f_{\text{in}}^{\text{CH}_4}$, $f_{\text{out}}^{\text{CH}_4}$ are the molar flows of methane at the inlet and outlet respectively for the time interval Δt , and M_C is the molar weight of carbon (12.01 g mol⁻¹). As it is shown in Figure 1, after ten hours of methane decomposition the amount of deposited carbon increases with temperature, space velocity and methane partial pressure and at a constant rate with time, except for NF1023-10-0.5, in which the catalyst is deactivated after five hours.

It can be observed that the increase in the deposition rate does not depend linearly with methane partial pressure, which suggests a controlling step different from reaction. The maximum amount of carbon, 15 gC/gcat, is achieved at 1023 K, 4 L gcat⁻¹ h⁻¹ and undiluted methane, but presumably the reaction could continue without deactivation a few hours more.

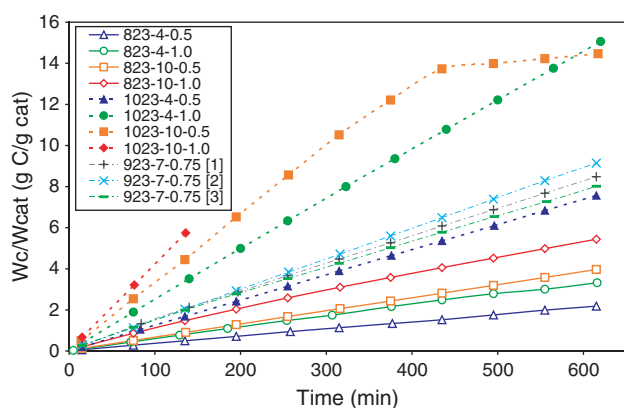


Fig. 1. CNF growth expressed in grams of carbon deposited per gram of catalyst (W_C/W_{cat}).

Table II. Textural and morphological properties of synthesized carbon nanofibers.

Sample	S_{BET} (m ² /g)	S_{meso} (m ² /g)	Pore volume (cm ³ /g)	Mesopore volume (cm ³ /g)	Average CNF diameter ^a (nm)
NF 823-4-0.5	151.56	144.49	0.541	0.538	63.7
NF 823-4-1.0	173.85	155.38	0.540	0.530	57.7
NF 823-10-0.5	164.29	145.64	0.638	0.628	50.1
NF 823-10-1.0	184.88	167.67	0.672	0.662	54.4
NF 1023-4-0.5	92.53	85.06	0.279	0.275	80.4
NF 1023-4-1.0	99.06	93.3	0.217	0.214	88.2
NF 1023-10-0.5	106.37	101.19	0.319	0.317	61.2
NF 1023-10-1.0	120.07	109.87	0.319	0.314	76.6
NF 923-7-0.75 [1]	154.15	134.20	0.479	0.468	59.6
NF 923-7-0.75 [2]	137.91	125.85	0.499	0.492	62.5
NF 923-7-0.75 [3]	153.69	139.41	0.408	0.400	55.4

^aFrom SEM micrographs.

3.2. CNF Characterization

3.2.1. Textural Properties

N₂-physisorption experiments were carried out to determine the pore structure and textural properties. Table II contains the textural properties of DOE samples. CNF exhibit specific surface areas from 92 m² g⁻¹ up to 184 m² g⁻¹ and pore volumes from 0.21 cm³ g⁻¹ up to 0.67 cm³ g⁻¹. It can be observed that surface area and pore volume are related, the higher the surface area is, the higher the pore volume. Microporosity is negligible since mesoporous area represents between 87% and 95% of total area and mesoporous volume represents 99% of total. The highest values of both surface area and pore volume are achieved at 823 K, 10 LSTP gcat⁻¹ h⁻¹ and pure methane.

3.2.2. Structural Properties

The XRD patterns show qualitative differences in the widths and position of carbon (002) reflection (Fig. 2). The interplanar distance between graphene layers d_{002} and the average CSD (crystallite) size along the c -axis of carbon (L_c) are shown in Tables III and IV. The d_{002} value ranges between 3.372 Å and 3.419 Å, slightly higher than for ideal graphite (3.354 Å). The average crystallite size, L_c , ranges from 4.95 nm to 10.23 nm. Low values of d_{002} are often correlated with high values of L_c , which is expected in graphitic carbons. The degrees of graphitization, g , are also shown in the Tables III and IV calculated from Maire and Mering equation.³³

3.2.3. Morphology of CNF

SEM micrographs are shown in Figure 3. CNF average diameters are shown in Table II. The estimated filament diameter is 40–75 nm for samples grown at 823 K and slightly thicker, 50–90 nm, for samples grown at 1023 K. It can also be observed the presence of catalyst at the tip

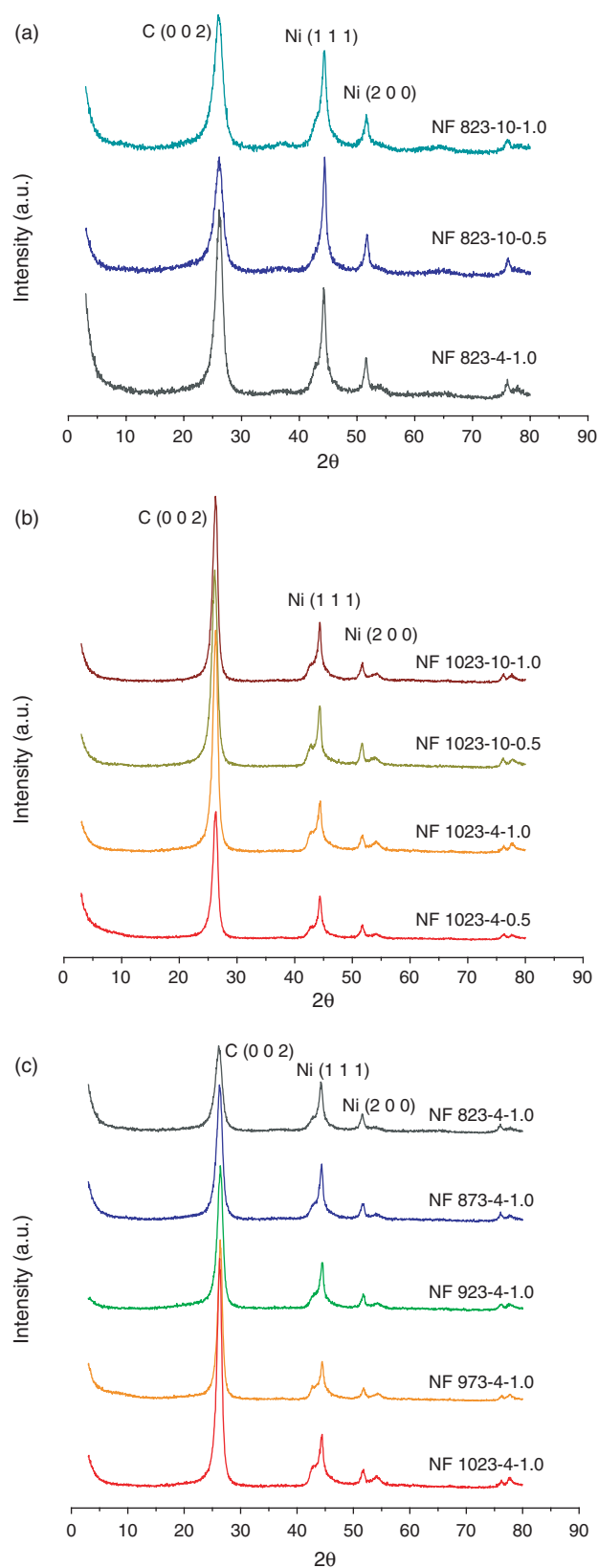


Fig. 2. XRD patterns: (a) CNF obtained at 823 K corresponding to DOE experiments, (b) CNF obtained at 1023 K corresponding to DOE experiments, (c) CNF obtained from 823 K to 1023 K at $4 \text{ L gcat}^{-1} \text{ h}^{-1}$.

Table III. Structural properties of carbon in synthesized CNFs corresponding to DOE experiments determined from XRD patterns.

Sample	d_{002} (Å)	L_c (nm)	Graphitization (%)
NF 823-4-0.5	n.d.	n.d.	n.d.
NF 823-4-1.0	3.403	6.358	43.0
NF 823-10-0.5	3.409	5.077	36.0
NF 823-10-1.0	3.419	4.953	24.4
NF 1023-4-0.5	3.388	8.945	60.5
NF 1023-4-1.0	3.389	9.408	60.5
NF 1023-10-0.5	3.401	7.848	45.3
NF 1023-10-1.0	3.389	9.198	59.4
NF 923-7-0.75	3.375	7.671	75.6

n.d.: No data available.

of each CNF, which indicates that after ten hours, deactivation has not still taken place. Samples also show a quite homogeneous appearance of obtained CNFs.

3.2.4. Thermal Stability

Other important characteristic that a carbon support must fulfil is a high temperature of gasification under oxidant atmosphere, like in the cathode of a PEMFC occurs. With TPO experiments we can determine the temperature at which CNF gasification occurs, which is summarized in Table V. CNF samples exhibit a resistance towards temperature from 792 K to 874 K, depending mainly on growing temperature, as we will see in the next section.

3.3. Influence of Reaction Conditions on CNF Characteristics

The statistical analysis of DOE experiments is summarized in Table VI. The fitness of the linear regressions was evaluated by R^2 and the F -test analysis of variance (ANOVA). Second order interactions of variables have not been taken into account because their significance was much lower than experimental error (p -values were greater than 0.20) in all the evaluated response variables. The regression model is then reduced to Eq. (2):

$$Y = b_0 + b_1 T + b_2 SV + b_3 pCH_4 \quad (2)$$

Where Y is the response variable, b_0 , b_1 , b_2 and b_3 are the constants in the linear regression and T , SV , and pCH_4 , are the independent variables expressed in such a way that

Table IV. Influence of temperature in the structural properties of carbon in synthesized CNFs determined from XRD patterns.

Sample	d_{002} (Å)	L_c (nm)	Graphitization (%)
NF 823-4-1.0	3.403	6.358	43.0
NF 873-4-1.0	3.385	7.820	64.0
NF 923-4-1.0	3.372	8.631	79.1
NF 973-4-1.0	3.373	10.234	77.9
NF 1023-4-1.0	3.389	9.408	60.5

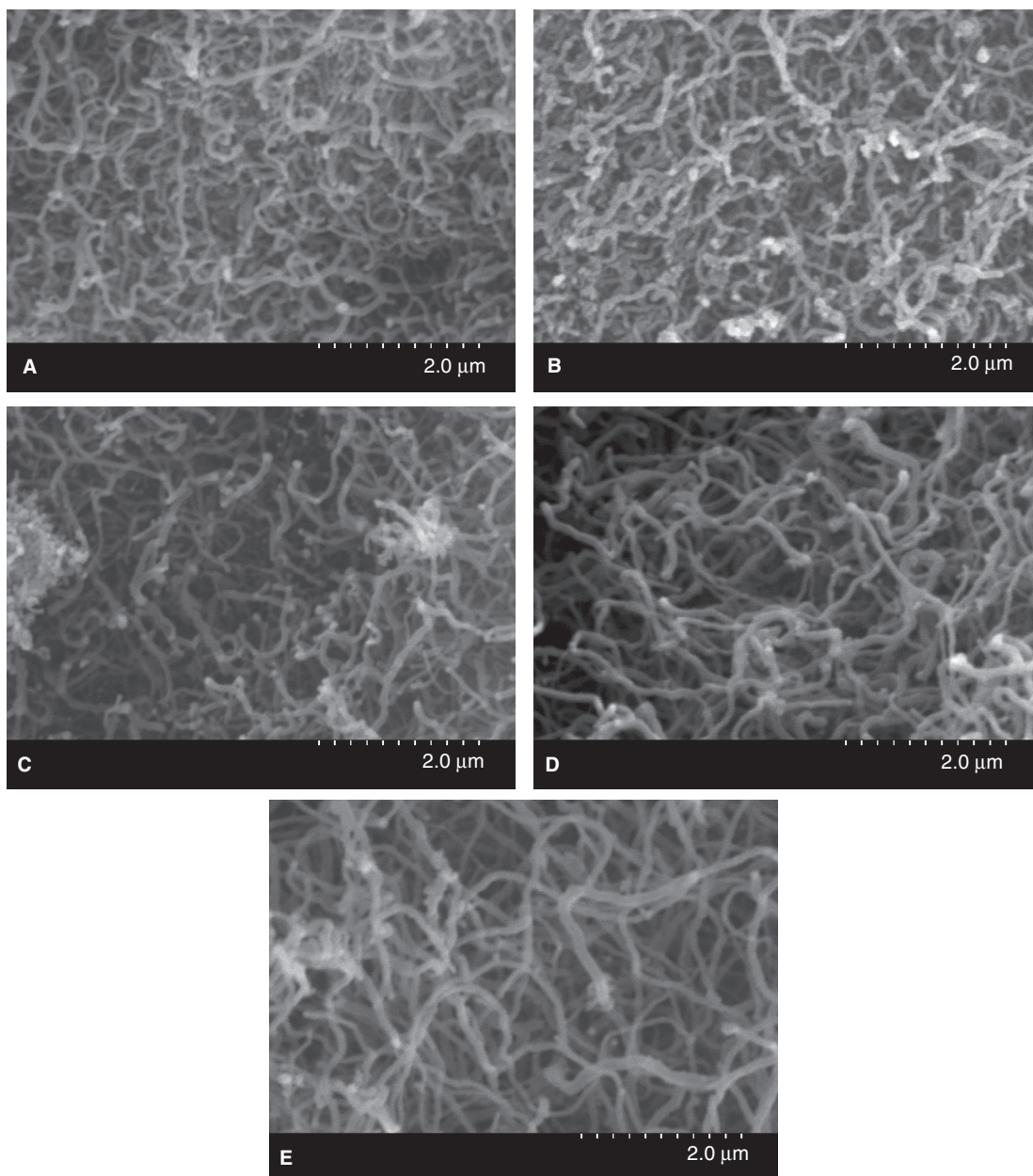


Fig. 3. SEM micrographs of CNF: (A) NF 823-4-0.5; (B) NF 823-10-1.0; (C) NF 923-7-0.75 [2]; (D) NF 1023-4-0.5; (E) NF 1023-10-1.0.

range from -1 to $+1$, corresponding with the low and the high levels of the study (Table I).

The *explained variation*, R^2 , is the fraction of the total variation that is explained by the regression model. The response variables related with textural properties (surface area and pore volume) and crystallite size exhibit high values of R^2 , greater than 94%, which means that, within the domain limits, a linear regression explains at least 94% of the variation. However, interlayer distance ($R^2 = 49.78\%$), oxidation temperature ($R^2 = 62.92\%$) and CNF diameter ($R^2 = 80.08\%$) do not exhibit a linear behaviour, which can be attributed to both, a high experimental error or to the presence of an optimum value. The experimental error is evaluated by calculating standard deviation and, compared

with experimental values at the centre point ($Y_{\text{exp cp}}$), they are much smaller. For this reason, a further study of the influence of temperature (the most influential factor) was carried out to elucidate the presence of an optimum value.

According to an analysis of variance (ANOVA), p -values can be calculated by comparing the variance due to factors and the variance due to experimental error. The F -test is then used as statistic to calculate p -values. When the p -value of a factor is lower than 0.05, we can attribute the variation in the response variable to the change in the factor, with a 95% of confidence level.

According to statistical analyses, the textural properties of CNF can be changed by varying temperature within

Table V. Oxidation temperature and ash content of CNF from TPO experiments.

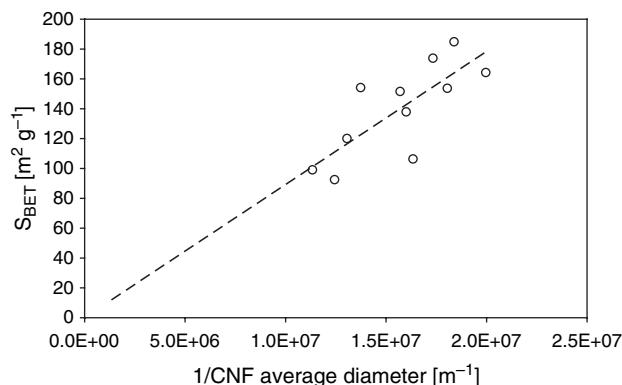
Sample	Oxidation temperature (K)	Ash content (wt%)	
		From TPO	From mass balance
NF 823-4-0.5	819	58.1	31.4
NF 823-4-1.0	832	20.7	22.9
NF 823-10-0.5	807	31.1	20.2
NF 823-10-1.0	792	30.4	15.4
NF 1023-4-0.5	859	16.7	11.6
NF 1023-4-1.0	846	4.6	6.2
NF 1023-10-0.5	822	6.4	6.4
NF 1023-10-1.0	874	13.8	8.9
NF 923-7-0.75 [1]	837	13.9	10.5
NF 923-7-0.75 [2]	851	11.8	9.8
NF 923-7-0.75 [3]	831	15.1	11.0

the studied domain. Specifically, an increase of 100 K in temperature means a decrease of 32.28 m²/g in specific surface area and a decrease of 0.148 cm³/g in pore volume (Table VI). Notice that the effect of varying space velocity (b_2) or methane partial pressure (b_3) is close to experimental error and we can not attribute the variation of textural properties to the variation of these factors, which is also confirmed by a p -value greater than 0.05.

The porosity in CNFs is given mainly by the interstitial space between adjacent nanofibers, in contrast with other common carbonaceous materials in which porosity derives from the pores of the solid. It can be observed that temperature affects CNF diameter in such a way that an increase of this parameter carries out an increase in diameter, approximately 10.1 nm per 100 K. Van der Lee et al.³⁴ found that an increase in CNF diameter leads to a

Table VI. Statistical analyses of DOE experiments.

Parameter	Response variables:					
	SBET	Pore volume	CNF av. diameter	d_{002}	L_c	Oxidation temperature
p -values:						
T	0.010	0.013	0.015	0.197	0.001	0.035
SV	0.148	0.082	0.042	0.411	0.081	0.170
pCH_4	0.131	0.789	0.167	0.964	0.177	0.331
R^2	94.21	95.41	80.08	49.78	96.30	62.92
Standard deviation	13.08	0.067	5.0	0.020	0.910	14.5
Experimental center point	148.58	0.462	59.2	3.375	7.671	839.7
Y_{exp}						
Regression model:						
Center point according to model (b_0)	140.01	0.453	64.5	3.397	7.240	833.6
b_1	-32.28	-0.148	10.1	-0.008	1.664	18.9
b_2	7.54	0.055	-6.0	0.005	-0.417	-7.6
b_3	8.10	0.005	2.7	0.000	0.294	4.6

**Fig. 4.** Relationship between BET surface area and the inverse of CNF average diameter.

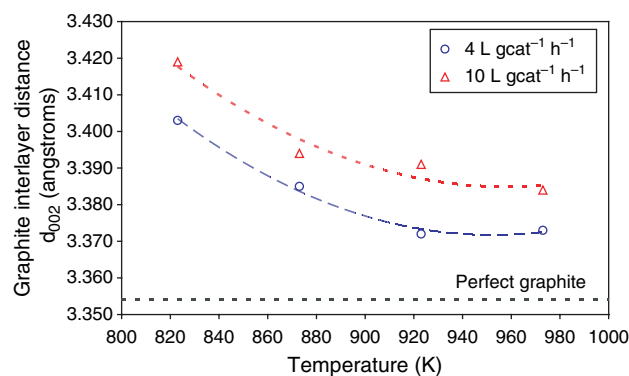
decrease of BET surface area corresponding with the calculation of total area from nanofibers considering them as ideal cylinders (Eq. (3)):

$$S_{\text{BET}} = \frac{4}{\rho_{\text{CNF}} d_{\text{av}}} \quad [\text{m}^2 \text{g}^{-1}] \quad (3)$$

Where S_{BET} is the BET surface area from N_2 -physisorption, d_{av} is the average diameter and ρ_{CNF} is the density of CNF. The representation of BET surface area versus the inverse of diameter (Fig. 4) shows a general trend between the diameter variation and specific surface area. Apparently surface area depends on CNF thickness, which can be tailored by selecting the appropriate temperature and space velocity for a selected growing catalyst.²⁸

L_c is also mainly dependent of temperature: an increase of 100 K implies an increase of 1.664 nm in crystallite size, and space velocity and methane partial pressure are not significant again.

The influence of temperature and space velocity on d_{002} is represented in Figure 5. It can be observed that for the two studied space velocities, d_{002} firstly decreases with temperature and then keeps nearly constant up to 973 K.

**Fig. 5.** Graphite interlayer distance, d_{002} , in the experiments at different temperatures and space velocities. Undiluted methane. An ideal graphite (- -) with 3.354 angstroms is also represented.

4. CONCLUSIONS

Carbon nanofibers have been produced in a fixed-bed reactor by catalytic decomposition of methane to study the influence of operating conditions on some characteristics of interest. It was found that temperature is the most influential factor within the studied domain. Specific surface area and pore volume can be increased by decreasing reaction temperature due to mainly a decrease of CNF thickness, and maintaining a high mesoporous texture with negligible microporosity in CNF.

Structure characteristics of CNF also depend mainly on temperature. Carbon crystallite size ranges from 5 to 10 nm, increasing with temperature, and the inter-layer distance between graphene edges presents a different behaviour, with an optimum value of 3.372 at temperature in the range 923–973 K, at the lowest space velocity and pure methane. A high graphitic character of CNF is supposed to favour electric conductivity and so, a better performance of the fuel cell.

Acknowledgments: The authors gratefully acknowledge financial support given by the Spanish MEC and FEDER under the project NAN2004-09333-C05-01. D. Sebastián also acknowledges CSIC for his I3P grant.

References and Notes

- M. Hirscher and M. Becher, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 3, 3 (2003).
- X. Chen, Y. Zhang, X. P. Gao, G. L. Pan, X. Y. Jiang, J. Q. Qu, F. Wu, J. Yan, and D. Y. Song, *Int. J. Hydrogen Energy* 29, 743 (2004).
- R. Ströbel, J. Garche, P. T. Moseley, L. Jörissen, and G. Wolf, *J. Power Sources* 159, 781 (2006).
- C. Park, E. S. Engel, A. Crowe, T. R. Gilbert, and N. M. Rodriguez, *Langmuir* 16, 8050 (2000).
- E. Hammel, X. Tang, M. Trampert, T. Schmitt, K. Mauthner, A. Eder, and P. Pötschke, *Carbon* 42, 1153 (2004).
- A. M. Benito, W. K. Maser, and M. T. Martínez, *International Journal of Nanotechnology* 2, 71 (2005).
- P. Serp, M. Corrias, and P. Kalck, *Applied Catalysis A: General* 253, 337 (2003).
- M. L. Toebes, Y. H. Zhang, J. Hajek, T. A. Nijhuis, J. H. Bitter, A. J. van Dillen, D. Y. Murzin, D. C. Koningsberger, and K. P. de Jong, *J. Catal.* 226, 215 (2004).
- N. M. Rodríguez, M. S. Kim, and R. T. K. Baker, *J. Phys. Chem.* 98, 13108 (1994).
- Z. R. Ismagilov, M. A. Kerzhentsev, N. V. Shikina, A. S. Lisitsyn, L. B. Okhlopova, C. N. Barnakov, M. Sakashita, T. Ijima, and K. Takodoro, *Catal. Today* 102–103, 58 (2005).
- C. A. Bessel, K. Laubernds, N. M. Rodriguez, and R. T. K. Baker, *J. Phys. Chem.* 105, 1115 (2001).
- C. Wang, M. Waje, X. Wang, J. M. Tang, R. C. Haddon, and Y. Yan, *Nano Lett.* 4, 345 (2004).
- A. M. Kannan and L. Munukutla, *J. Power Sources* 167, 330 (2007).
- H. A. Gasteiger, S. S. Kocha, B. Sompalli, and F. T. Wagner, *Applied Catalysis B: Environmental* 56, 9 (2005).
- L. Calvillo, M. J. Lázaro, E. García-Bordejé, R. Moliner, P. L. Cabot, I. Esparbé, E. Pastor, and J. J. Quintana, *J. Power Sources* 169, 59 (2007).
- S. H. Joo, C. Pak, D. J. You, S.-A. Lee, H.-I. Lee, J. M. Kim, H. Chang, and D. Seung, *Electrochim. Acta* 52, 1618 (2006).
- J. Ding, K.-Y. Chang, J. Ren, and F.-S. Xiao, *Electrochim. Acta* 50, 3131 (2005).
- J.-H. Zhou, J.-P. He, Y.-J. Ji, W.-J. Dang, X.-L. Liu, G.-W. Zhao, C.-X. Zhang, J.-S. Zhao, Q.-B. Fu, and H.-P. Hu, *Electrochim. Acta* 52, 4691 (2007).
- J. Marie, S. Berthon-Fabry, P. Achard, M. Chatenet, A. Pradourat, and E. Chainet, *Journal of Non-Crystalline Solids* 350, 88 (2004).
- J. Marie, S. Berthon-Fabry, M. Chatenet, E. Chainet, R. Pirard, N. Cornet, and P. Achard, *J. Appl. Electrochem.* 34, 147 (2007).
- P. V. Samant, J. B. Fernandes, C. M. Rangel, and J. L. Figueiredo, *Catal. Today* 102, 173 (2005).
- J. L. Figueiredo, M. F. R. Pereira, P. Serp, P. Kalck, P. V. Samant, and J. B. Fernandes, *Carbon* 44, 2516 (2006).
- C. Arbizzani, S. Beninati, E. Manferrari, F. Soavi, and M. Mastragostino, *J. Power Sources* 172, 578 (2007).
- F. Zaragoza-Martin, D. Sopena-Escario, E. Morallon, and C. S. M. de Lecea, *J. Power Sources* 171, 302 (2007).
- A. Gangeri, G. Centi, A. La Malfa, S. Perathoner, R. Vieira, C. Pham-Huu, and M. J. Ledoux, *Catal. Today* 102, 50 (2005).
- C. Wang, M. Waje, X. Wang, J. M. Tang, R. C. Haddon, and Y. S. Yan, *Nano Lett.* 4, 345 (2004).
- A. Romero, A. Garrido, A. Nieto-Márquez, A. R. de la Osa, A. de Lucas, J. L. Valverde, *Applied Catalysis A: General* 319, 246 (2007).
- N. M. Rodríguez, *J. Mater. Res.* 8, 3233 (1993).
- J. I. Villacampa, C. Royo, E. Romeo, J. A. Montoya, P. Del Angel, and A. Monzón, *Applied Catalysis A: General* 252, 363 (2003).
- T. V. Reshetenko, L. B. Avdeeva, Z. R. Ismagilov, A. L. Chuvilin, and V. A. Ushakov, *Applied Catalysis A: General* 247, 51 (2003).
- T. Lundstedt, E. Seifert, L. Abramo, B. Thelin, A. Nyström, J. Pettersen, and R. Bergman, *Chemom. Intell. Lab. Syst.* 42, 3 (1998).
- I. Suelves, M. J. Lázaro, R. Moliner, Y. Echegoyen, and J. M. Palacios, *Catal. Today* 116, 271 (2006).
- W. Vogel and R. Hosemann, *Carbon* 17, 41 (1979).
- M. K. van der Lee, A. J. van Dillen, J. W. Geus, K. P. de Jong, and J. H. Bitter, *Carbon* 44, 629 (2006).

Received: xx Xxx xxx. Revised/Accepted: xx Xxx xxx.



Carbon nanofibers as electrocatalyst support for fuel cells: Effect of hydrogen on their properties in CH₄ decomposition[☆]

D. Sebastián, I. Suelves, M.J. Lázaro*, R. Moliner

Instituto de Carboquímica (CSIC), Miguel Luesma Castán 4, 50018 Zaragoza, Spain

ARTICLE INFO

Article history:

Received 2 October 2008
Received in revised form
24 November 2008
Accepted 25 November 2008
Available online 3 December 2008

Keywords:

Carbon nanofiber
Electrical conductivity
Electrocatalyst
PEM fuel cell
Hydrogen

ABSTRACT

The influence of low partial pressure of hydrogen on carbon nanofibers (CNFs) properties has been studied in the synthesis by methane catalytic decomposition, with the purpose of using them in polymer electrolyte fuel cells as electrocatalyst support. Using CNFs in this kind of application presents a good perspective to improve the fuel cell overall performance. CNF growth in the catalytic decomposition of methane and the characteristics which are typically required in a carbonaceous support, are influenced by hydrogen concentration, which has been studied at different temperatures. The textural, morphological and structural characteristics of the obtained CNFs have been determined by nitrogen physisorption, X-ray diffraction, electron microscopy and thermogravimetry. Electrical conductivity of CNFs has been measured compressing the powder and using a two-probe method. It was observed that low values of partial pressure of hydrogen in methane influence positively structural ordering of CNFs, and in turn improve electrical conductivity, with a slight influence on textural properties leading to highly mesoporous carbon.

© 2008 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Fuel cell systems are attracting more and more attention in recent years as important energy converting devices in a medium-long term future. Among the several existing types, polymer electrolyte fuel cells (PEMFC and DMFC) have favorable advantages in transport, portable and micropower applications in terms of high efficiency, high energy density, quick start-up and zero or low emission.

Although great progress has been made in the last years, the commercialization of this technology has several technical and economical barriers that must be addressed in terms of cost, durability and performance. The reduction of the required platinum loading has always been the main focus of PEMFC electrode research and development, both for reasons of cost and availability. Current electrodes have Pt loadings in the order of 0.4 mg cm⁻². The challenge remains in decreasing Pt loading up to 0.15 mg cm⁻² or less, while maintaining or even increasing the performance and durability [1,2].

Currently, carbon black supports (Vulcan XC-72R, Black Pearls 2000, etc.) are widely used as platinum support, but recent publications indicate the possibility to improve the efficiency, reducing the Pt loading of the electrocatalysts, by using novel carbon supports, such as ordered mesoporous carbons [3–5], carbon aero- and xero-

gels [6–9], carbon nanofibers (CNFs) [10–13] and carbon nanotubes (CNTs) [13,14].

Carbon nanofilaments (CNFs and CNTs) have an excellent combination of chemical and physical properties due to their unique structure, and blend two properties that rarely coexist in a material: high surface area and high electrical conductivity [13,15,16]. Other advantage is that the catalytic nanoparticles on the external walls are easier to interact with the gases than those in the internal pores of a carbon black [17]. In both materials (CNFs and CNTs) graphite sheets form filaments with an external diameter between a few nanometers and about one hundred nanometers, but they differ in the manner by which those sheets are arranged. In a CNT, a cylinder is formed by a single sheet of graphite (single wall or SWNT) or by several concentric sheets with an increasing diameter (multi-wall or MWNT). However, CNFs are formed by graphite sheets forming a determined angle with respect to the growth axis. The main difference consists in the lack of a hollow cavity in CNFs [18].

Unlike in CNTs, the surface of CNFs is mainly present as graphite edges which are thought to give a strong interaction between the support and the active phase [19]. Additionally, the low cost and high yield of CNF production compared with CNT production would allow industry to produce high quantities of CNFs at reasonable prices [20].

The production of carbon nanofibers can be performed by decomposition of a carbon-containing gas (CH₄, C₂H₄, CO, etc.) over catalysts traditionally composed by metals of the iron subgroup (Fe, Co or Ni e.g.) and their alloys, at temperatures ranging from 400 °C to 1000 °C [15,21]. Several studies concern the relationship

[☆] Presented at CONAPPICE 2008, Zaragoza, Spain, 24–26 September 2008.

* Corresponding author. Tel.: +34 976 733977; fax: +34 976 733318.

E-mail address: mlazaro@icb.csic.es (M.J. Lázaro).

between carbon nanofibers properties and the process by which they have been produced [19,22–25], suggesting that the final properties of the carbonaceous material depend mainly on the catalyst, carbon source and process conditions such as temperature or gas composition.

Hydrogen has several roles in carbon deposition, either accelerating or suppressing the formation of carbon, depending mainly on temperature and the carbon source used. Low concentrations of H_2 inhibit the deactivation of the catalyst by preventing the formation of encapsulating coke and helping the formation of filamentous carbon. However, increasing concentrations of H_2 lead to both a competition between H_2 and CH_4 for the catalytic active sites and the partial gasification of deposited carbon, which results in a lower yield of deposition [26,27].

In this work the aim is to study the effect of hydrogen concentration at different temperatures in the decomposition of methane on a nickel-based unsupported catalyst. The interaction of H_2 with CH_4 or with the active sites has an effect both on the yield of carbon deposition and the nature of the deposited carbon. Low reaction rates are expected to lead to a more ordered deposited carbon with larger crystal domain sizes [28], and consequently hydrogen can help to improve CNF structure and properties derived, like electrical conductivity. Morphology can also be influenced by the presence of hydrogen [24], and consequently porosity could be also affected [19]. All these mentioned characteristics presumably influence the fuel cell overall performance and have been studied in this work.

2. Experimental

2.1. Carbon nanofiber growth

Catalyst composed by $NiCuAl_2O_3$ (Ni:Cu:Al molar ratio of 78:6:16) was prepared by coprecipitation of metal nitrates, calcination at $450^\circ C$ for 8 h and reduction of 300 mg of the catalyst precursor (a mixture of the metal oxides) under a hydrogen flow of $20 \text{ mL(STP) min}^{-1}$ at $550^\circ C$ for 3 h, as described elsewhere [29].

CNF growth was then performed in a fixed-bed vertical quartz reactor with 16 mm of inner diameter and 650 mm long. Typically, 300 mg of the catalyst are placed into the reactor and heated by an electric furnace under nitrogen flow up to the desired temperature. Then, the reactant feed, with a space velocity of $10 \text{ L(STP) g}_{\text{cat}}^{-1} \text{ h}^{-1}$, and a total pressure of 1 atm, flows through the catalyst sample for 620 min, and the outlet flow is hourly analyzed by gas chromatography using a Varian CP4900 chromatograph. At the end the reactor is slowly cooled under nitrogen flow to room temperature. The methane conversion, carbon yield and deposition rate are determined by the difference in the reagent concentrations at the reactor inlet and outlet and a simple mass balance.

Three values of temperature, $600^\circ C$, $650^\circ C$ and $700^\circ C$, and three gas compositions, varying CH_4/H_2 molar flow ratio 10/0, 9/1 and 8/2, have been studied in this work. The samples have been labeled like this: X-HY, where X indicates the reaction temperature in $^\circ C$, and Y indicates the hydrogen volume fraction, expressed in volume percentage, corresponding to the three tested hydrogen partial pressures: 0 atm, 0.10 atm and 0.20 atm.

2.2. Carbon nanofiber textural, structural and morphological characterization

The nature and characteristics of carbon nanofibers obtained in the experiments previously described were characterized using nitrogen physisorption, X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and temperature programmed oxidation (TPO).

Textural properties such as specific surface area, pore volume and mesoporosity were calculated from nitrogen adsorption-desorption isotherms, measured at $-196^\circ C$ using a Micromeritics

ASAP 2020. Total surface area and pore volume were determined using the Brunauer–Emmet–Teller (BET) equation and the single point method, respectively. Microporosity was determined from t -plot method. Pore size distribution was obtained by Barret–Joyner–Halenda (BJH) method in the adsorption isotherm.

The structural properties of CNF were studied by X-ray diffraction. XRD patterns were performed using a Bruker AXS D8 Advance diffractometer, with a θ – θ configuration and using $Cu K\alpha$ radiation.

The morphology of CNF was studied by SEM using a Hitachi S-3400 N. CNF diameters have been determined from SEM micrographs by direct measurement of more than 50 different fibers in three micrographs, each one in different grains in the same sample.

Finally, stability under oxidation conditions was studied by TPO. TPO experiments were carried out under a flow of air using a heating rate of $5^\circ C \text{ min}^{-1}$ from room temperature up to $850^\circ C$ on a thermogravimetric analyzer Setaram.

2.3. Electrical conductivity measurements

The electrical resistance that a powdered material offers to electrical current is a combination of the individual resistances of both the grains and the contacts between them. Consequently, measuring the conductivity of a powder requires pressing on the bed of grains in order to ensure the electrical contact [30]. The device used with this purpose consists on a thick-walled PVC tube with an inner diameter of 8 mm. A scheme of the experimental set-up and the equivalent electrical circuit are shown in Fig. 1(a) and 1(b), respectively. The bottom of the cylinder is closed by a stationary brass piston and, after introducing 2 cm^3 of grinded and weighed sample, the upper side is closed by a stainless steel plunger, allowed to move down in the cylinder. Then two weighed loads are put on the upper piston and the pressure reaches values of 0.6 MPa and 1.6 MPa, which are high enough to allow good electrical contacts between grains, but too low to cause the crushing of the particles.

The height of the sample is measured by using a digital micrometer Mitutoyo with an accuracy of $\pm 0.02 \text{ mm}$. Then the dc electrical

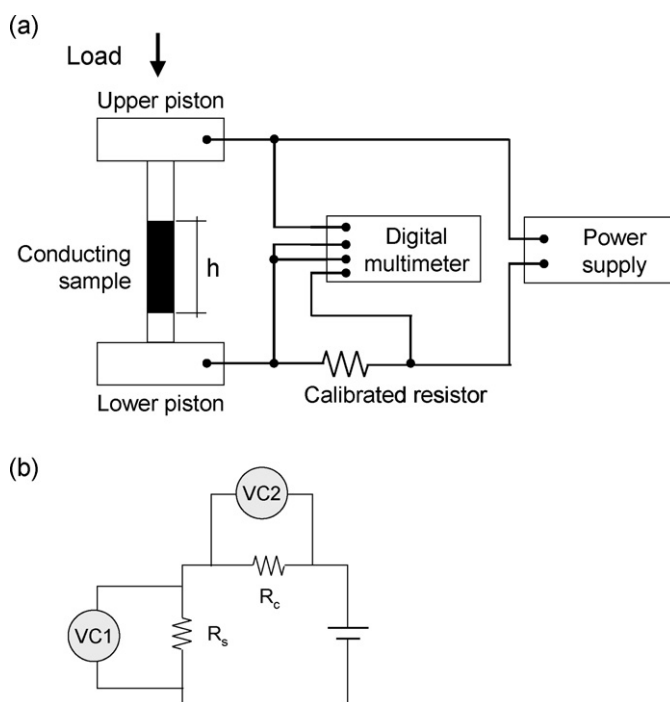


Fig. 1. (a) Scheme of the experimental devices for the measurement of electrical conductivity of carbonaceous powders and (b) equivalent electrical circuit of the device.

Table 1
Carbon nanofiber growth parameters.

Sample	Average CH ₄ conversion to C (%)	Carbon yield (gC g _{cat} ⁻¹) ^a	Deposition rate (gC g _{cat} ⁻¹ h ⁻¹)
600-H0	18.9	9.5	0.93
600-H10	27.8	12.5	1.24
600-H20	16.6	6.7	0.65
650-H0	36.4	17.7	1.73
650-H10	36.8	15.7	1.55
650-H20	30.0	12.1	1.17
700-H0	65.8	33.2	3.29
700-H10	63.7	28.8	2.88
700-H20	56.6	22.6	2.24

^a At the end of experiment (620 min).

resistance of the pressed powder is determined by a two-probe method. The sample and a calibrated resistor are connected acting as resistors in series, as it is schematized in Fig. 1. Known values of voltage are then applied by a power supply Array 3645A, scanning current values up to 20 mA, and voltage drop in the two resistors are measured with a 6 1/2 digits Array M3500A multimeter. Electrical conductivity is then calculated from resistance value, obtained in turn from the adjustment of voltage and current slope, and geometric parameters.

3. Results

3.1. Carbon nanofiber growth

In CNF synthesis, hydrogen might have effect on both the carbon yield, known to either accelerate or suppress carbon deposition, and also on carbon characteristics [27]. Table 1 summarizes the mean methane conversion, the final carbon yield and the mean carbon deposition rate in each synthesis condition, and Fig. 2 shows the evolution of carbon yield with time at the described experimental conditions. It is worth noting that the deposition rate is practically constant for the 10 h of experiment, indicating no significant deactivation of the catalyst. It can also be observed that, for a certain composition of the gas, increasing temperature leads to an increase in carbon yield, which can be attributed to several effects like the increase of methane conversion with temperature and a higher diffusion of carbon in the catalyst.

In the experiments performed at 600 °C (circles in the graph), a 10% of H₂ induces an increase in carbon yield from 9.5 gC g_{cat}⁻¹ to 12.5 gC g_{cat}⁻¹, result of a higher methane conversion. This particular behavior observed at relatively low temperatures, has been reported in methane [26] and ethylene [18,27] catalytic decom-

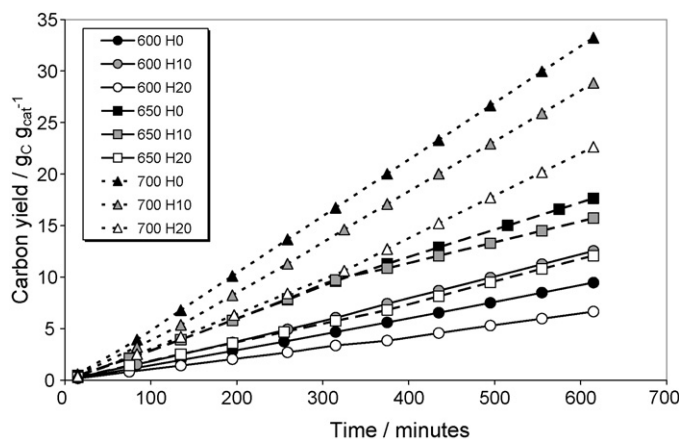


Fig. 2. CNF growth expressed in grams of carbon deposited per gram of catalyst for each tested temperature and feeding gas composition.

position, in which at low concentration, hydrogen might help to remove the carbon layer which encapsulates the catalyst particle, enhancing CNF formation. Increasing the H₂ concentration up to 20% implies a reduction in the yield to 8.1 gC g_{cat}⁻¹. At high H₂ concentrations the competition between the reactants for the metallic surface sites causes a decrease in the amount of both carbon nanofibers and encapsulating carbon species. According to Villacampa et al. [26], there is an optimal concentration of H₂ to achieve the maximum growth of CNFs, which depends on the nature of the catalyst and the operating conditions.

At a temperature of 650 °C (squares in the graph) and with a H₂ concentration of 10%, the carbon yield is practically the same as with pure methane for the first 5 h. For prolonged reaction time, the carbon yield slightly decreases, maintaining at the end a similar mean value of methane conversion (36%). Increasing H₂ concentration up to 20% leads again to a decrease in carbon yield from 17.7 gC g_{cat}⁻¹ up to 12.1 gC g_{cat}⁻¹, result again of a lower methane conversion. At 700 °C (triangles in the graph), increasing values of H₂ concentration imply decreasing values of carbon yield from 33.2 gC g_{cat}⁻¹ with pure methane up to 22.6 gC g_{cat}⁻¹ with 20% of H₂. Presumably, at 650 °C and 700 °C the hydrogen concentration that leads to a maximum carbon yield is lower than 10% under these reaction conditions. In any case, at a given temperature, low reaction rates are expected to enhance the graphitization character of deposited carbon, leading to a more ordered structure with larger crystal domain sizes [28].

3.2. Textural and morphological properties

Specific surface areas, pore volumes, average pore sizes in CNFs and CNFs average diameters estimated in SEM micrographs are summarized in Table 2. All the samples present a high mesoporosity, higher than 90% in terms of surface area and higher than 98% in terms of pore volume, which can be observed by the comparison of the columns referring mesoporous area and volume with those referring total area and volume. A high mesoporosity is desirable for their application as electrocatalyst support since platinum deposition and gas diffusion are enhanced [13]. The highest values of surface area (155.8 m² g⁻¹) and pore volume (0.732 cm³ g⁻¹), are achieved at the lowest tested temperature, 600 °C. An increase in both the hydrogen content and/or temperature implies a decrease in both the surface area and pore volume, although the effect of temperature is more important. The effect of hydrogen on these textural properties is less influential as the temperature increases.

The morphology of these CNFs has been observed by SEM. Fig. 3 shows only two micrographs of the CNFs at different magnifications as an example, because the appearance of the CNFs in the rest images was quite similar. CNFs are present like highly entangled nanofibers a few micrometers long. The surface area in carbon nanofilaments is directly related with their diameter [31,32]. In general terms, increasing CNF diameter implies a decrease in both surface area and pore volume. CNFs diameters have been estimated by counting more than 50 nanofibers in different micrographs for each of the samples, and the average value together with the standard deviation are also shown in Table 2. Increasing reaction temperature implies increasing diameters, which explains the lower values in textural properties. The effect of hydrogen is not that clear. Firstly, at 600 °C and 650 °C there is apparently a maximum value of CNF diameter when H₂ concentration is close to 10%, but at 700 °C the diameter decreases gradually when increasing H₂ content.

3.3. Structural properties and oxidation reactivity

Carbon nanofibers graphite-like structure consists of graphitic planes arranged typically as coaxial cones, with a certain angle between graphitic layers and filament axis [16]. The average

Table 2
Textural properties of CNFs calculated from N₂ physisorption isotherms and estimated CNF mean diameter from SEM micrographs.

Sample	S _{BET} (m ² g ⁻¹)	S _{meso} (m ² g ⁻¹)	Pore volume (cm ³ g ⁻¹)	Mesopore volume (cm ³ g ⁻¹)	Mean pore size (nm)	CNF average diameter ± standard deviation (nm)
600-H0	155.8	140.1	0.732	0.723	6.6	53.5 ± 13.9
600-H10	129.7	117.0	0.576	0.569	6.3	60.0 ± 15.6
600-H20	134.9	122.3	0.616	0.610	6.3	56.9 ± 17.6
650-H0	123.0	112.5	0.507	0.502	6.3	63.5 ± 15.9
650-H10	121.3	108.5	0.437	0.430	6.0	72.2 ± 25.0
650-H20	126.3	112.8	0.473	0.465	6.0	61.6 ± 21.1
700-H0	107.7	99.6	0.350	0.346	6.5	80.9 ± 23.0
700-H10	102.2	94.2	0.341	0.338	6.5	73.5 ± 18.1
700-H20	93.1	86.1	0.322	0.318	6.6	69.6 ± 16.3

thickness of the stacks of parallel graphitic layers existing within the CNFs, designated L_c , can be calculated from the peak (002) in the XRD analysis obtained from a given sample. The average distance between these graphitic layers, designated d_{002} , can also be calculated. The results have been represented in Fig. 4 for all the samples. Low values of d_{002} , close to that of perfect graphite (3.354 Å), and high values of L_c are desirable in terms of structural properties. Increasing both temperature and hydrogen content leads to an improvement of structural properties since higher values of L_c are achieved. However, the interlayer distance remains approximately constant within 3.38–3.39 Å.

TPO is also a convenient technique to evaluate the extent of carbon structural order. The temperature at which the gasification reaction rate is maximum, named here as oxidation temperature,

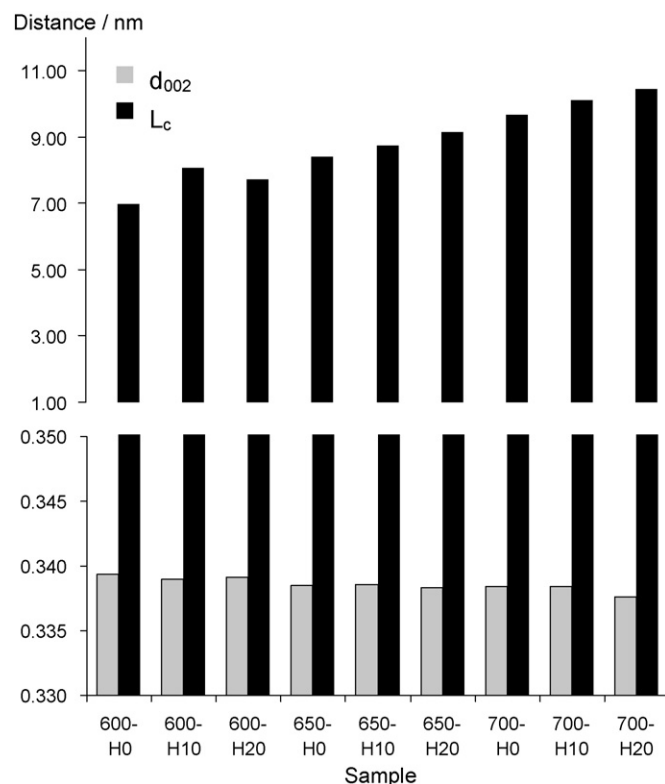


Fig. 4. Dependence of the carbon structural properties with hydrogen concentration and temperature, showing the graphite interlayer distance (d_{002}) and the crystal domain size in c -axis (L_c).

offers an idea of the resistance of the material towards an oxidant medium. Oxidation profiles of CNFs in TPO experiments are represented in Fig. 5 and the calculated oxidation temperatures, together with structural parameters, are presented in Table 3. The oxidation temperatures of CNFs are lower than that of graphite since they have higher surface area and more defects, which make them more reactive to oxidation.

Table 3
Structural properties from XRD patterns and oxidation temperature from TPO profiles of CNFs.

Sample	d_{002} (nm)	L_c (nm)	Oxidation temperature (°C)
600-H0	0.3394	7.0	504.4
600-H10	0.3390	8.1	522.1
600-H20	0.3391	7.7	503.5
650-H0	0.3385	8.4	513.2
650-H10	0.3386	8.7	537.2
650-H20	0.3383	9.2	534.0
700-H0	0.3384	9.7	550.9
700-H10	0.3384	10.1	541.7
700-H20	0.3376	10.5	547.5

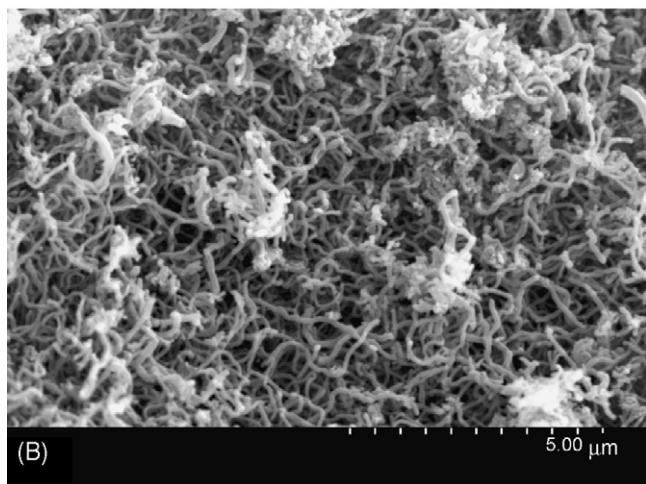
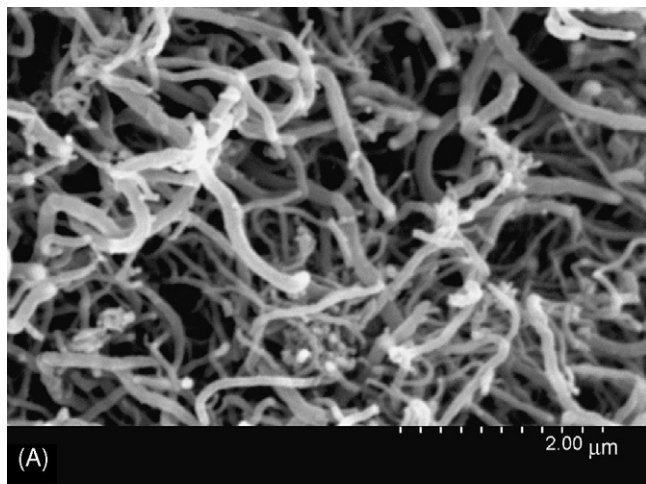


Fig. 3. SEM micrographs of carbon nanofibers at different magnifications. (a) 650-H10 and (b) 700-H10.

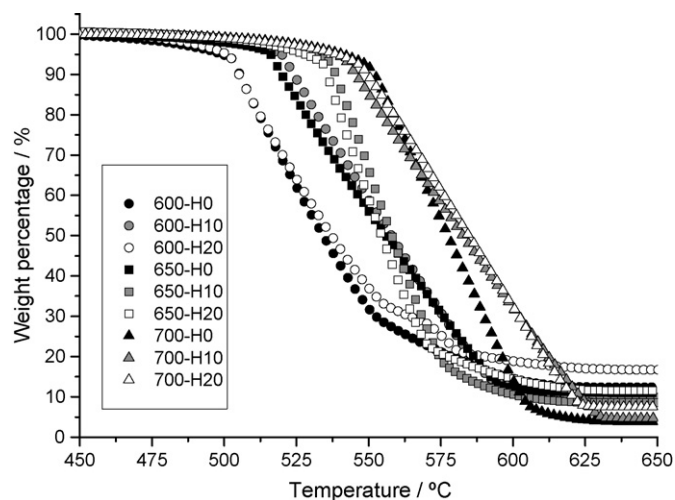


Fig. 5. Oxidation profiles of CNFs produced at different temperatures and hydrogen concentrations from TPO experiments.

The obtained results show that CNFs are oxidized in the temperature range of 500–625 °C. With pure methane in the feeding gas and synthesis temperatures of 600 °C, 650 °C and 700 °C, the oxidation temperatures are 503 °C, 513 °C and 550 °C, respectively (Table 3), corresponding with the gradual increase of crystal size observed in XRD patterns, 7.0 nm, 8.4 nm and 9.7 nm, respectively. When introducing hydrogen, CNFs obtained at reaction temperatures of 600 °C and 650 °C are oxidized at about 20 °C higher temperatures (except 600-H20), in contrast with CNFs obtained at 700 °C, in which the presence of hydrogen does not increase the oxidation temperature at the initial stage of the oxidation process. Nevertheless, at the final stage of the oxidation reaction, the temperature needed for the complete gasification of carbon is higher in the samples obtained with hydrogen (700-H10 and 700-H20) in comparison with that obtained with pure methane (700-H0). A plausible explanation is a lower content of amorphous carbon in the samples obtained with hydrogen in the reaction environment, since its reactivity towards gasification is higher than that of CNFs.

3.4. Electrical conductivity

Fig. 6 shows the electrical conductivity of the carbon nanofibers depending on the applied pressure on the powder for 0.6 MPa and 1.6 MPa. It has been reported in literature that increasing pres-

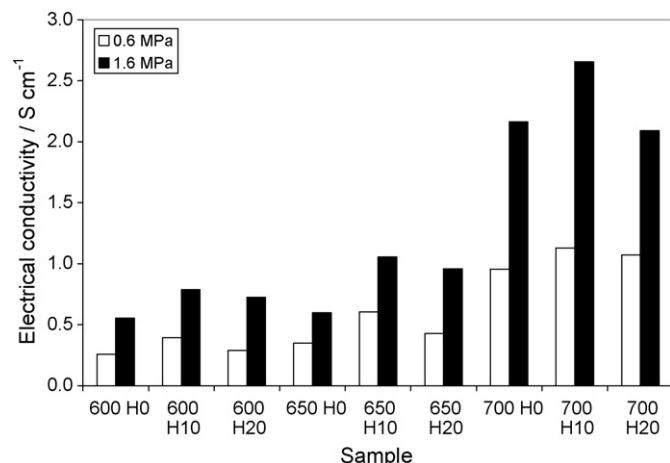


Fig. 6. Apparent electrical conductivity of the CNFs for two values of pressure: 0.6 MPa and 1.6 MPa.

sure implies an increase in the number of contacts between the grains and consequently electrical resistance diminishes [30,33]. What can be observed in the figure is that, for both values of pressure, the electrical conductivity of the powder increases when the reaction temperature increases for the three gaseous compositions. Analyzing the effect of hydrogen, the maximum conductivity is achieved when a 10% of H₂ is used in the CNF growth at any reaction temperature. This particular behavior suggests that electrical conductivity is not only related with structural properties because, according to XRD analyses, the conductivity of samples obtained with 20% of H₂ should be higher than those obtained with 10% H₂. Consequently, another characteristic of CNFs has to be also considered when explaining the variation of electrical conductivity. In our opinion, electrical conductivity is a complex combination of the conductivity of individual nanofilaments, the contacts between them and the contacts between the macroparticles that form the carbonaceous grains.

Presumably hydrogen has several effects on CNFs, as it has been observed in the previous sections. Firstly, a higher ordering degree is obtained, since an increase in the crystal domain size was observed. Secondly, a lower extent of amorphous carbon is present in the carbonaceous powder when a low partial pressure of hydrogen is used. However, when increasing hydrogen concentration and temperature, lower carbon content is obtained as a result of the gasification of both amorphous and graphitic carbon. Consequently, the lower values of conductivity obtained at 20% of H₂ compared with those obtained with 10% of H₂ could be related with a decrease in the number of contacts between the nanofilaments, result of the partial gasification of CNFs.

4. Conclusions

In this study carbon nanofibers have been synthesized in a fixed reactor under different CH₄/H₂ compositions and at different temperatures. The powdered material has been characterized by different techniques that allow us to determine some important characteristics which are known to influence the fuel cell performance when used as electrocatalyst support.

The presence of a low partial pressure of hydrogen in the reaction gas has been shown to improve carbon structural ordering by an increase in the crystal size of about 10% with respect to the CNFs produced with pure methane. The XRD studies reveal that ordered carbon crystal sizes of 10 nm with an interlayer distance of 3.38 Å, near to graphite, can be obtained. This results in a high electrical conductivity, obtaining a maximum value when using a hydrogen concentration of 10% and high values of temperature. On the other hand, the presence of hydrogen provokes a decrease in surface area and pore volume, which are also important when considering as catalyst support, always obtaining a high mesoporosity.

Mono and bi-metallic electrocatalysts based on platinum are being synthesized using CNFs to determine the optimum formulation of the support. The subsequent studies will indicate which properties are the best in terms of high electrocatalytic activity, durability and fuel performance.

Acknowledgements

The authors gratefully acknowledge financial support given by the Aragon Government under the project PM042/2007. D. Sebastián also acknowledges CSIC for his I3P predoctoral grant.

References

- [1] H.A. Gasteiger, S.S. Kocha, B. Sompalli, F.T. Wagner, Applied Catalysis B: Environmental 56 (2005) 9–35.
- [2] E. Passalacqua, F. Lufrano, G. Squadrito, A. Patti, L. Giorgi, Electrochimica Acta 43 (1998) 2665–2673.

- [3] J. Ding, K.-Y. Chang, J. Ren, F.-S. Xiao, *Electrochimica Acta* 50 (2005) 3131–3141.
- [4] S.H. Joo, C. Park, D.J. You, S.-A. Lee, H.-I. Lee, J.M. Kim, H. Chang, D. Seung, *Electrochimica Acta* 52 (2006) 1618–1626.
- [5] L. Calvillo, M.J. Lázaro, E. García-Bordejé, R. Moliner, P.L. Cabot, I. Esparbé, E. Pastor, J.J. Quintana, *Journal of Power Sources* 169 (2007) 59–64.
- [6] J. Marie, S. Berthon-Fabry, P. Achard, M. Chatenet, A. Pradourat, E. Chainet, *Journal of Non-Crystalline Solids* 350 (2004) 88–96.
- [7] P.V. Samant, J.B. Fernandes, C.M. Rangel, J.L. Figueiredo, *Catalysis Today* 102 (2005) 173–176.
- [8] J.L. Figueiredo, M.F.R. Pereira, P. Serp, P. Kalck, P.V. Samant, J.B. Fernández, *Carbon* 44 (2006) 2516–2522.
- [9] C. Arbizzani, S. Beninati, E. Manferrari, F. Soavi, M. Mastragostino, *Journal of Power Sources* 172 (2007) 578–586.
- [10] C.A. Bessel, K. Laubernds, N.M. Rodriguez, R.T.K. Baker, *The Journal of Physical Chemistry* 105 (6) (2001) 1115.
- [11] Z.R. Ismagilov, M.A. Kerzhentsev, N.V. Shikina, A.S. Lisitsyn, L.B. Okhlopova, Ch.N. Barnakov, M. Sakashita, T. Ijima, K. Takodoro, *Catalysis Today* 102–103 (2005) 58–66.
- [12] A. Gangeri, G. Centi, A. La Malfa, S. Perathoner, R. Vieira, C. Pham-Huu, M.J. Ledoux, *Catalysis Today* 102 (2005) 50–57.
- [13] K. Lee, J. Zhang, H. Wang, D.P. Wilkinson, *Journal of Applied Electrochemistry* 36 (2006) 507–522.
- [14] C. Wang, M. Waje, X. Wang, J.M. Tang, R.C. Haddon, Y. Yan, *Nano Letters* 4 (2004) 345–348.
- [15] N.M. Rodriguez, *Journal of Materials Research* 8 (1993) 3233–3250.
- [16] T.V. Reshetenko, L.B. Avdeeva, Z.R. Ismagilov, V.V. Pushkarev, S.V. Cherepanova, A.L. Chuvilin, V.A. Likholobov, *Carbon* 41 (2003) 1605–1615.
- [17] F. Zaragoza-Martín, D. Sopeña-Escario, E. Morallón, C. Salinas-Martínez de Lecea, *Journal of Power Sources* 171 (2007) 302–309.
- [18] P. Serp, M. Corrias, P. Kalck, *Applied Catalysis A: General* 253 (2003) 337–358.
- [19] A. Romero, A. Garrido, A. Nieto-Márquez, A.R. de la Osa, A. de Lucas, J.L. Valverde, *Applied Catalysis A: General* 319 (2007) 246–258.
- [20] E. Hammel, X. Tang, M. Trampert, T. Schmitt, K. Mauthner, A. Eder, P. Pötschke, *Carbon* 42 (2004) 1153–1158.
- [21] K.P. de Jong, J.W. Geus, *Catalysis Reviews Science and Engineering* 42 (2000) 481–510.
- [22] T.V. Reshetenko, L.B. Avdeeva, Z.R. Ismagilov, A.L. Chuvilin, V. Ushakov, *Applied Catalysis A: General* 247 (2003) 51–63.
- [23] V.B. Fenelonov, A.Y. Derevyankin, L.G. Okkel, L.B. Avdeeva, V.I. Zaikovskii, E.M. Moroz, A.N. Salanov, N.A. Rudina, V.A. Likholobov, S.K. Shaikhutdinov, *Carbon* 35 (1997) 1129–1140.
- [24] J. Chen, Y. Li, Y. Ma, Y. Qjin, L. Chang, *Carbon* 39 (2001) 1467–1475.
- [25] G.G. Kuvshinov, Y.I. Mogilnykh, D.G. Kuvshinov, V.I. Zaikovskii, L.B. Avdeeva, *Carbon* 36 (1998) 87–97.
- [26] J.I. Villacampa, C. Royo, E. Romeo, J.A. Montoya, P. Del Angel, A. Monzón, *Applied Catalysis A: General* 252 (2003) 363–383.
- [27] Z. Yu, D. Chen, B. Tøtdal, A. Holmen, *Materials Chemistry and Physics* 92 (2005) 71–81.
- [28] J.L. Pinilla, I. Suelves, M.J. Lázaro, R. Moliner, J.M. Palacios, *International Journal of Hydrogen Energy* 33 (2008) 2515–2524.
- [29] I. Suelves, M.J. Lázaro, R. Moliner, Y. Echegoyen, J.M. Palacios, *Catalysis Today* 116 (2006) 271.
- [30] A. Celzard, J.F. Maréché, F. Payot, G. Furdin, *Carbon* 40 (2002) 2801–2815.
- [31] M.L. Toebes, Y.H. Zhang, J. Hajek, T.A. Nijhuis, J.H. Bitter, A.J. van Dillen, D.Y. Murzin, D.C. Koningsberger, K.P. de Jong, *Journal of Catalysis* 226 (2004) 215–225.
- [32] M.K. Van der Lee, A.J. van Dillen, J.W. Geus, K.P. de Jong, J.H. Bitter, *Carbon* 44 (2006) 629–637.
- [33] D. Pantea, H. Darmstadt, S. Kaliaguine, L. Stümmchen, C. Roy, *Carbon* 39 (2001) 1147–1158.

Available at www.sciencedirect.comjournal homepage: www.elsevier.com/locate/he

Influence of carbon nanofiber properties as electrocatalyst support on the electrochemical performance for PEM fuel cells

D. Sebastián^a, J.C. Calderón^b, J.A. González-Expósito^b, E. Pastor^b, M.V. Martínez-Huerta^c, I. Suelves^a, R. Moliner^a, M.J. Lázaro^{a,*}

^a Instituto de Carboquímica (CSIC), Energy and Environment, C/Miguel Luesma Castán 4, 50018 Zaragoza, Spain

^b Universidad de La Laguna, Dpto de Química-Física, Avda. Astrofísico Francisco Sánchez s/n, 38071 La Laguna, Tenerife, Spain

^c Instituto de Catálisis y Petroleoquímica (CSIC), C/Marie Curie 2, 28049 Madrid, Spain

ARTICLE INFO

Article history:

Received 4 July 2009

Received in revised form

1 December 2009

Accepted 3 December 2009

Available online 23 December 2009

Keywords:

Carbon nanofibers

Platinum

Electrocatalyst

PEM fuel cell

ABSTRACT

Novel carbonaceous supports for electrocatalysts are being investigated to improve the performance of polymer electrolyte fuel cells. Within several supports, carbon nanofibers blend two properties that rarely coexist in a material: a high mesoporosity and a high electrical conductivity, due to their particular structure. Carbon nanofibers have been obtained by catalytic decomposition of methane, optimizing growth conditions to obtain carbon supports with different properties. Subsequently, the surface chemistry has been modified by an oxidation treatment, in order to create oxygen surface groups of different nature that have been observed to be necessary to obtain a higher performance of the electrocatalyst.

Platinum has then been supported on the as-prepared carbon nanofibers by different deposition methods and the obtained catalysts have been studied by different electrochemical techniques. The influence of carbon nanofibers properties and functionalization on the electrochemical behavior of the electrocatalysts has been studied and discussed, obtaining higher performances than commercial electrocatalysts with the highest electrical conductive carbon nanofibers as support.

© 2009 Professor T. Nejat Veziroglu. Published by Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

In a medium-long term scenery in which hydrogen is expected to be the main energy carrier, fuel cells are presented like the most efficient and reasonable way of energy consumption, with respect to traditional energy generation systems [1]. Among the different types of fuel cells, low temperature fuel cells are a very attractive option as energy generators, mainly for transportation and portable applications, due to their high energetic density at low temperatures, their compact design and shorter time in starting compared with other types of fuel cells. Nowadays there are several research lines concerning

polymer electrolyte fuel cells in order to make them competitive with current systems, mainly based on fossil fuels, conventional engines and batteries.

The economic efficiency in the use of PEM fuel cells, and therefore, their early use and widespread commercialization, depends above all on the decrease of the platinum load, mainly in the cathode, without compromising the overall performance of the cell [2,3]. In order to reach uniform and dispersed Pt loadings, in the last years new carbonaceous materials are being proposed as platinum supports in the electrocatalysts as an approach to substitute carbon blacks [4–9].

* Corresponding author. Tel.: +34 976 733977; fax: +34 976 733318.

E-mail address: mlazaro@icb.csic.es (M.J. Lázaro).

0360-3199/\$ – see front matter © 2009 Professor T. Nejat Veziroglu. Published by Elsevier Ltd. All rights reserved.

doi:10.1016/j.ijhydene.2009.12.004

Carbon nanofibers (CNFs) have attracted interest as electrocatalyst support due to their good compromise between textural and structural properties [9–13]. These nanofibers can be obtained by the decomposition of carbon-containing gases, like methane or carbon monoxide, over small metallic particles as catalysts, typically metals of the iron subgroup. CNFs present unique textural properties, such as low content in micropores and impurities [14]. In comparison with the most widely used carbon support in fuel cells, Vulcan XC-72R (a commercial carbon black), which has a specific surface area of about $250 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, CNFs present values from $90 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ up to $210 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, really not so advantageous. The main advantage of CNFs is their negligible content in micropores into which Pt nanoparticles may sink reducing the number of three-phase boundary reactive sites. Moreover, while Vulcan XC-72R presents a pore volume of about $0.40 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, with a 10% of micropores, CNFs reach values up to $0.70 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ with only 1% of micropores. A high mesoporosity enhances, in principle, mass transport through the electrocatalyst layers which in turn enhances the electrochemical performance [11,13,15].

Other important issue concerning CNFs is that their graphite-like structure provides a high electrical and thermal conductivity and a high oxidation resistance, characteristics also required when used as catalyst support influencing the transport of electrons, the heat dissipation and the stability in time of the catalyst, respectively [16]. All the mentioned parameters can be tailored by an adequate selection of temperature, gas composition, catalyst, etc in the CNF growth process [16–20]. In this work the dependence of some of these parameters with temperature will be briefly shown to illustrate this relationship.

Although the hydrophobicity and chemical inertness of CNFs make them no favorable for some applications, the surface chemistry can be tuned conveniently by oxidation treatments to optimize the metal dispersion ability and anchorage [16,21–24]. Functional groups are created in these oxidation treatments, which allow the wettability of polar solvents, such as water, and allow the anchoring of catalyst precursor or even the active phase to the support. Previous studies have shown that functionalized carbon nanofibers present better performances than commercial catalyst when used as electrocatalyst support for the anode in a PEM fuel cell [24].

Several methods have been described for the preparation of carbon-supported Pt and Pt alloys, most of which involving chemical or electrochemical reduction in a solution containing the metallic precursors [25–28]. The properties of the catalysts also depend on the preparation procedure. In this work, two standard impregnation methods using two different reduction agents in aqueous solution have been used, guaranteeing the complete reduction of metallic precursor, its anchorage to the support and allowing the comparison between different supports.

2. Experimental

2.1. Carbon nanofiber growth and functionalization

Carbon nanofibers (CNFs) were grown by methane decomposition over a catalyst based on nickel (Ni:Cu:Al₂O₃), prepared by

a co-precipitation method, as described elsewhere [29]. A fixed bed reactor was used in which CNFs were grown for 10 h, an appropriate duration to obtain sufficient amount of deposited carbon without any observed deactivation. Different reaction conditions, varying temperature ($550 \text{ }^\circ\text{C}$ – $750 \text{ }^\circ\text{C}$) and gas space velocity (CH₄, Air Products), were used to obtain CNFs with different properties, as will be shown in the results section. The growth process was hourly monitored by analysis of the gases at the outlet of the reactor by gas chromatography.

Functionalization of CNFs was carried out by oxidation treatments using a mixture of nitric and sulphuric acids (1:1 v/v) from analytical purity reagents at 65 wt.% and 96 wt.% respectively (Panreac). The carbonaceous powder was dispersed in the liquid solution and vigorously stirred for 30 min at room temperature.

2.2. Platinum catalyst synthesis

Platinum was deposited on the oxidized CNFs following two different methods [26,30]. The amount of platinum precursor added was calculated to obtain a load of 20 wt.% Pt/C in the catalyst. In the first method, named sodium borohydride method (SBM), an aqueous solution of sodium borohydride (NaBH₄, Sigma Aldrich) is used as reduction agent. An aqueous solution of H₂PtCl₆ 3.2 mmol L^{-1} is prepared from high purity reagent (Sigma Aldrich) and ultrapure water (Milli-Q). Firstly the precursor solution is slowly added to a dispersion of carbon in ultrapure water under sonication and afterwards the pH of the dispersion is adjusted to 5.0. Then, the sodium borohydride aqueous solution (26.5 mmol L^{-1}) is dropwise added, maintaining temperature under $18 \text{ }^\circ\text{C}$ and in the presence of sonication. Subsequently, the catalyst is filtered and thoroughly washed with ultrapure water, and then dried overnight at $60 \text{ }^\circ\text{C}$.

The second method, named formic acid method (FAM), consists on the use of an aqueous solution of formic acid as reduction agent. Firstly, the carbon is dispersed in a 2 M formic acid aqueous solution, prepared from high purity reagents, and then heated up to $80 \text{ }^\circ\text{C}$. Then an aqueous solution of H₂PtCl₆ 4.2 mmol L^{-1} (Sigma Aldrich) is slowly added to the dispersion under continuous stirring at $80 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$. After addition, the catalyst is filtered and thoroughly washed with ultrapure water, and then dried overnight at $60 \text{ }^\circ\text{C}$.

2.3. CNFs and Pt/CNF catalysts characterization

Carbon nanofibers as well as supported platinum catalysts obtained in the previously described experiments were characterized by different physicochemical techniques like nitrogen physisorption, X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM), temperature programmed oxidation (TPO) and temperature programmed desorption (TPD).

Textural properties of carbon supports such as specific surface area, pore volume and mesoporosity were calculated from nitrogen adsorption–desorption isotherms, measured at $-196 \text{ }^\circ\text{C}$ using a Micromeritics ASAP 2020. Total surface area and pore volume were determined using the Brunauer-Emmet-Teller (BET) equation and the single point method,

respectively. Microporosity was determined from *t*-plot method.

The crystallinity of CNFs as well as platinum crystallites were studied by X-Ray Diffraction. XRD patterns were performed using a Bruker AXS D8 Advance diffractometer, with a θ - θ configuration and using Cu-K α radiation. Crystallite sizes were calculated from the Scherrer's equation on the (0 0 2) peak for carbon and (2 2 0) peak for platinum.

The morphology of the materials was studied by Scanning Electron Microscopy (SEM) using a Hitachi S-3400N. EDX analyses were performed to quantify the metal loading in the Pt/CNF electrocatalysts with an EDX analyzer Röntec XFlash Si(Li).

Particle sizes were evaluated from the TEM images obtained in a JEOL 2100F microscope operated with an accelerating voltage of 200 kV and equipped with a field emission electron gun providing a point resolution of 0.19 nm. The standard procedure involved dispersing 3 mg of the sample in ethanol in an ultrasonic bath for 15 min. The sample was then placed in a Cu carbon grid where the liquid phase was evaporated.

The stability under oxidation conditions of carbon supports was studied by Temperature Programmed Oxidation (TPO). TPO experiments were carried out under a flow of air using a heating rate of 5 °C min⁻¹ from room temperature up to 850 °C on a thermogravimetric analyzer Setaram.

Electrical conductivity measurements were performed pressing the carbonaceous powder from 0.6 MPa up to 9.3 MPa. It is known that the electrical resistance that a powdered material offers to electrical current is a combination of the individual resistances of both the grains and the contacts between them, which depend on pressure [31]. The electrical resistance was measured applying electrical currents up to 0.02 A. The height of the cylinder in which the powder is introduced and pressed was determined with a digital micrometer Mitutoyo with an accuracy of ± 0.02 mm.

The surface chemistry of functionalized CNFs was analyzed by Temperature Programmed Desorption (TPD). The experiments were performed in a Micromeritics Pulse Chemisorb 2700 instrument, under a flow of helium and using a heating rate of 10 °C min⁻¹ from 150 °C up to 1050 °C. The amounts of CO and CO₂ desorbed from the samples were analyzed by gas chromatography.

2.4. Electrochemical characterization

All the electrochemical experiments were carried out in a conventional half-cell using a three-electrode assembly at room temperature and an Autolab Potentiostat-Galvanostat. A large area pyrolytic graphite rod served as the counter electrode and a reversible hydrogen electrode (RHE) system was used as the reference electrode. All potentials in the text are referred to the latter. The working electrodes were composed of the electrocatalysts deposited as a thin layer over a pyrolytic graphite disk. An aqueous suspension of the Pt/C catalyst was prepared by ultrasonically dispersing it in Nafion and ultra-pure water (Milli-Q). An aliquot of 40 μ L of the dispersed suspension was pipetted on the top of the pyrolytic carbon disk (7 mm diameter) substrate surface and dried at ambient temperature. After preparation, the electrode was immersed into the deaerated 0.5 M H₂SO₄ electrolyte, prepared from high purity reagents (Merck) and water purified in a Milli-Q system.

The electrolyte was saturated with pure N₂ or CO gases (99.997%, Air Liquide), depending on the experiments.

To characterize the performance of the Pt/C electrocatalysts, cyclic voltammograms were recorded in the supporting electrolyte solution (0.5 M H₂SO₄) between 0.05 V and 1.10 V vs. RHE at a scan rate of 0.02 V s⁻¹.

CO stripping voltammograms were obtained after bubbling this gas in the cell for 10 min at 0.20 V, followed by electrolyte exchange and nitrogen purging to remove the excess of CO. The admission potential was selected considering that for this value maximum adsorbate coverage is achieved for CO adsorption on Pt. Electrochemical surface active areas were determined from the integration of the hydrogen desorption region, after correction for double layer capacitance, assuming 210 μ C cm⁻² involved in the process. All the currents were normalized with respect to the corresponding electrochemical active area. Consequently, the assumed error from the preparation of different catalytic suspensions is avoided.

The electrochemical oxidation of methanol was also studied employing the same system in a 2 M methanol + 0.5 M H₂SO₄ solution. Cyclic voltammograms between 0.05 and 1.10 V vs. RHE and potentiostatic experiments at 0.60 V vs. RHE were recorded in order to evaluate the performance of the electrocatalysts for the oxidation of this compound. All the experiments were conducted at room temperature (25 ± 1 °C).

3. Results

3.1. Carbon nanofiber growth and functionalization

The properties of carbon nanofibers can be varied within certain values and consequently optimized for a particular application. For a specific growth catalyst, temperature has been observed to be the most influential parameter on carbon characteristics [20]. In Fig. 1 the conversion of methane to carbon has been represented versus time for different tested temperatures from 550 °C to 800 °C. The higher the temperature, the higher the methane conversion, which is approximately constant during the growth process, leading to a constant growth rate, except for 800 °C, at which the catalyst

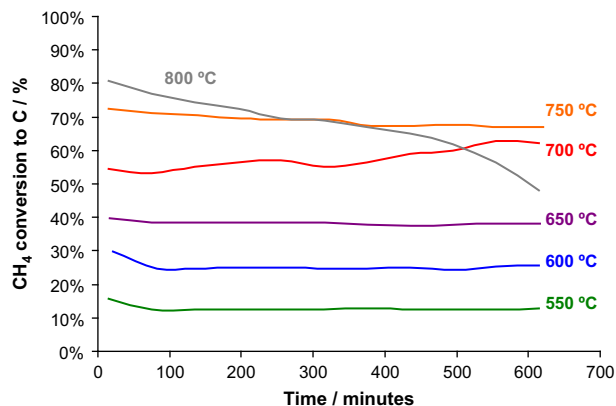


Fig. 1 – Carbon nanofibers growth process: methane conversion to carbon at different temperatures.

Table 1 – CO₂ and CO desorbed in TPD experiments from oxygen surface groups in functionalized CNFs.

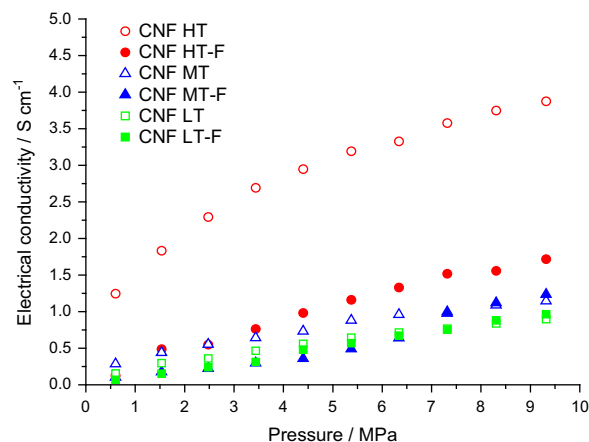
Sample	CO ₂ (mmol g ⁻¹)	CO (mmol g ⁻¹)	CO ₂ + CO (mmol g ⁻¹)	Oxygen content (wt%)
CNF HT	0.10	0.73	0.83	1.49
CNF HT-F	0.32	1.07	1.39	2.74
CNF MT	0.23	1.17	1.40	2.61
CNF MT-F	0.77	1.52	2.29	4.90
CNF LT	0.25	1.15	1.40	2.64
CNF LT-F	1.05	1.74	2.79	6.14

is gradually deactivated by carbon encapsulation. Apart from the effect of temperature on carbon structural characteristics, different growth rates lead to different properties in carbon morphology.

From the physicochemical characterization of the as-obtained carbon nanofibers it was observed in a previous work that the best textural properties are obtained at low temperature whereas the best structural characteristics are obtained at high temperature [20]. In this context, three samples of carbon nanofibers were selected in such a way that a certain range of properties in the carbonaceous support could be studied. They will be named from now on as follows: CNF HT, obtained at 700 °C with high electrical conductivity but low surface area; CNF MT, obtained at 600 °C, with intermediate properties; and CNF LT, obtained at 550 °C, with high surface area but low electrical conductivity.

The functionalization treatment on these CNFs led to a considerable increase in the amount of surface oxygen groups. Functionalized samples will be labeled with the name of the original CNF followed by 'F'. In Table 1 the total amounts of CO₂ and CO desorbed from the untreated and functionalized CNFs are summarized. It is to be noted that the untreated CNFs present a certain amount of oxygen groups and after functionalization the oxygen content is about 2 times higher. The quantity of surface oxygen per gram of carbon as well as the fraction of these groups that desorbs as CO₂ increases in the order CNF HT < CNF MT < CNF LT, before and after functionalization. These two parameters are desired in terms of platinum dispersion and anchorage. From TPD profiles (not shown) it was found that the highest contribution to surface groups comes from carbonyl and quinone groups, followed by lactone, carboxylic and anhydride groups [32].

In Table 2 textural properties of untreated and functionalized CNFs are summarized and compared with those of Vulcan

**Fig. 2 – Electrical conductivity at different pressure values of untreated and functionalized carbon nanofibers.**

XC-72R, all obtained from N₂-physisorption measurements. The functionalization process slightly modifies surface area and pore volume of CNFs, maintaining in all the cases a high mesoporosity of about 90% in surface and 99% in volume. Compared to Vulcan XC-72R, CNFs exhibit a quite lower microporosity and even higher values of mesoporous surface area (CNF LT) and of pore volume, although lower values of specific surface area.

However, functionalization has been observed to influence negatively on some other important properties like electrical conductivity. In Fig. 2 the electrical conductivity of the samples is represented versus the pressure applied over the dried carbonaceous powder. It is to be noted that the electrical conductivity drops after functionalization between 0.1 S cm⁻¹ for the least conductive sample and 1.1 S cm⁻¹ for the highest conductive sample at 0.6 MPa, and in consequence, it is expected a higher electrical resistance in the catalytic layer of the electrode. At higher applied pressures, the highest conductive sample (CNF HT) presents a drop of electrical conductivity of up to 2.2 S cm⁻¹ whereas the conductivity of the other samples is almost the same.

Carbon crystallinity was studied by X-Ray Diffraction. Crystal domain sizes (L_c) and graphite interlayer distances (d_{002}) were calculated from the (0 0 2) peak for graphite in XRD patterns. The obtained values for untreated and functionalized CNFs are summarized in Table 3. High values of L_c and

Table 2 – Textural properties of CNFs before and after functionalization and comparison with Vulcan XC-72R.

Sample	BET Surface Area (m ² g ⁻¹)	% Mesopores in terms of surface area	Pore Volume (cm ³ g ⁻¹)	% Mesopores in terms of pore volume
CNF HT	86.8	91.9	0.30	98.9
CNF HT-F	101.0	90.1	0.38	98.8
CNF MT	142.8	91.2	0.58	98.9
CNF MT-F	158.2	88.8	0.70	98.7
CNF LT	184.9	90.0	0.72	98.6
CNF LT-F	185.0	87.1	0.69	98.1
Vulcan XC-72R	218.4	70.1	0.41	90.2

Table 3 – Carbon structural parameters obtained from XRD patterns.

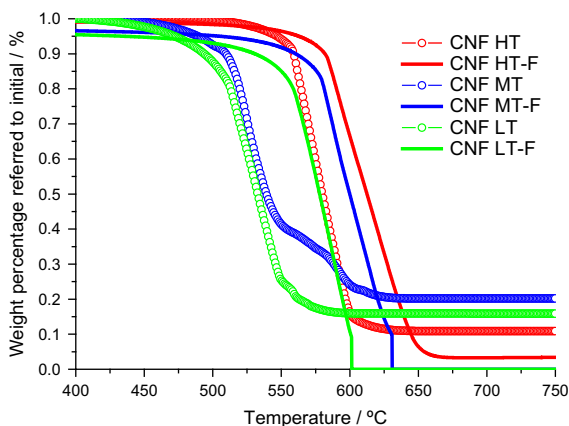
Support	Carbon d_{002} (nm)	L_c (nm)
CNF HT	0.338	10.7
CNF HT-F	0.339	9.9
CNF MT	0.340	7.0
CNF MT-F	0.341	6.7
CNF LT	0.340	5.4
CNF LT-F	0.342	4.6

low values of d_{002} , close to that of perfect graphite (0.3354 nm), are desired in terms of structural properties. As expected, the electrical conductivity of untreated samples (Fig. 2) increases with the graphitization degree. However, carbon crystallinity slightly changes after functionalization. Consequently, the drop in electrical conductivity can not be explained by a structural change.

The oxidation resistance was evaluated by TPO experiments. Fig. 3 shows the TPO profiles for the untreated and the functionalized CNFs. At a determined temperature, a sudden decrease in the weight occurs which is associated with the combustion of carbon matter. CNFs resist temperatures in the range 500–600 °C under oxidant atmosphere (air). It can be firstly observed that the higher the crystallinity, the higher the oxidation temperature in untreated CNFs. Furthermore, an increase in the oxidation temperature between 20 °C and 60 °C is achieved after the functionalization process.

3.2. CNF supported platinum catalysts

Platinum catalysts supported on functionalized CNFs were characterized by SEM-EDX and XRD. They are labeled as 'Pt/' followed by the support and then the catalyst synthesis method (SBM for sodium borohydride method and FAM for formic acid method). Their properties are summarized in Table 4. Firstly, platinum loadings close to the calculated 20%wt have been achieved as revealed by SEM-EDX analyses. The platinum crystal sizes calculated from the (2 2 0) Pt peak in XRD patterns are also summarized in Table 4, which range from 5.4 nm to 8.1 nm. It is remarkable that smaller Pt

**Fig. 3 – TPO profiles of untreated and functionalized carbon nanofibers.****Table 4 – Electrocatalysts properties.**

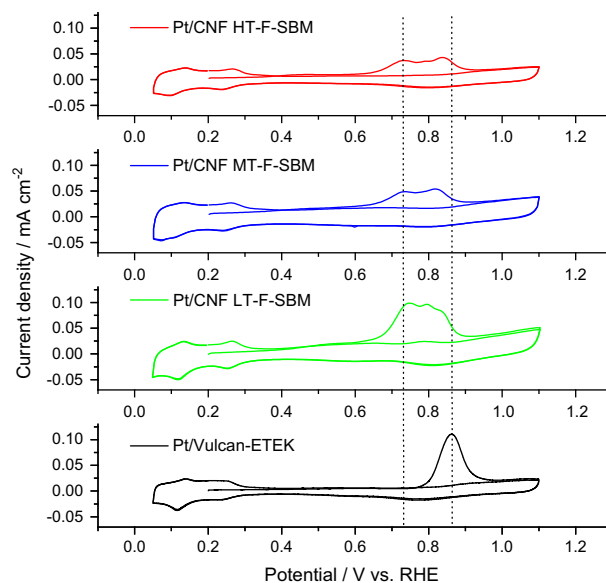
Catalyst	Pt content (wt.%)		Pt crystal size (nm)		ECSA (cm ²)	
	SBM	FAM	SBM	FAM	SBM	FAM
Pt/CNF HT-F	19.2	17.7	6.8	8.1	13.3	8.7
Pt/CNF MT-F	19.7	19.6	6.0	7.0	7.8	7.9
Pt/CNF LT-F	19.9	20.3	5.4	6.1	4.0	7.3

crystallites were obtained with sodium borohydride method than with formic acid method. Low values in Pt crystal size are expected to offer high performance in an electrocatalyst since the specific surface area reaches high values. In this context, CNF LT is presumably the best support regarding metal particle size.

3.3. Electrochemical studies

Electrochemical studies were performed in order to establish the electrochemical performance, the CO tolerance as well as the activity of all the Pt/CNF electrocatalysts towards methanol electrooxidation.

Figs. 4 and 5 show the cyclic voltammograms for the catalysts prepared with SB and FA methods, respectively, and for the commercial catalyst (Pt/Vulcan-ETEK), obtained during the stripping of a CO monolayer formed at 0.20 V, as well as the second cycle after CO oxidation, which corresponds to the voltammogram in the base electrolyte (0.5 M H₂SO₄) for the clean Pt surface. Two current contributions are obtained during CO stripping at potentials in the range 0.70 V–0.90 V for CNF supported catalysts. The first contribution for CO oxidation appears as a shoulder centered in the range from 0.73 V

**Fig. 4 – Cyclic voltammograms recorded at 25 °C and 20 mV s⁻¹ during the CO stripping for the Pt electrocatalysts synthesized by SBM. Pt/Vulcan-ETEK also included.**

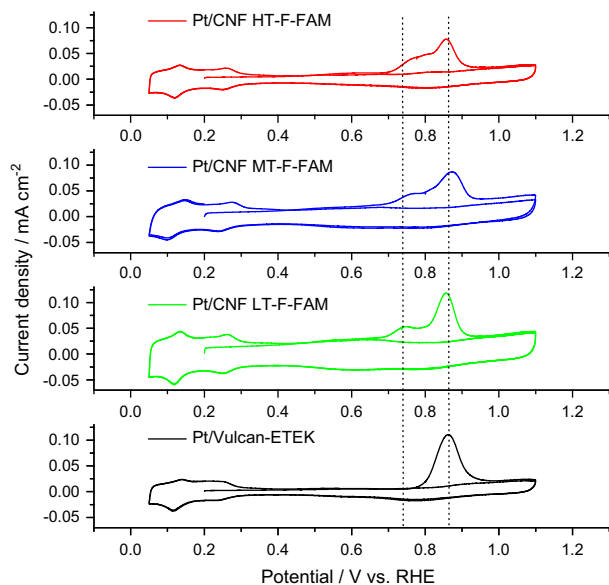


Fig. 5 – Cyclic voltammograms recorded at 25 °C and 20 mV s^{-1} during the CO stripping for the Pt electrocatalysts synthesized by FAM. Pt/Vulcan-ETEK also included.

(Pt/CNF HT-F-SBM) to 0.78 V (Pt/CNF HT-F-FAM) for the electrocatalysts supported on CNFs, whereas another peak is defined in the range between 0.81 V and 0.87 V, in contrast with commercial electrocatalyst in which CO oxidation occurs at 0.86 V in a single peak. Moreover, by comparison of the cyclic voltammograms for Pt supported on the three different CNFs, it is shown that the charge involved in the contribution observed at more negative potentials is higher in SBM

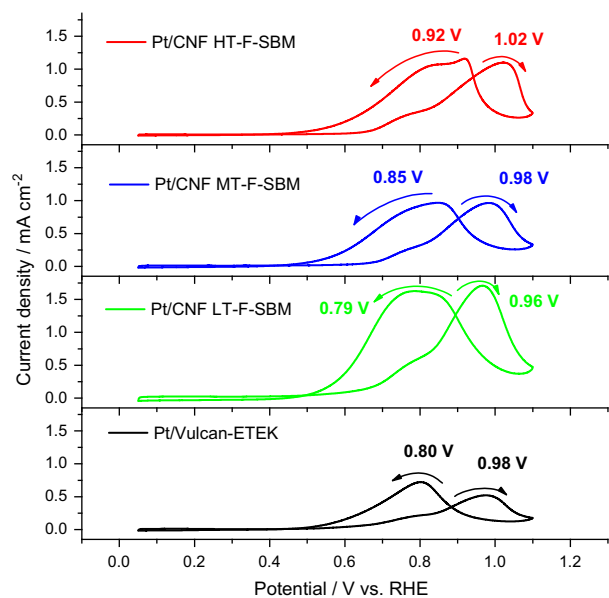


Fig. 6 – Cyclic voltammograms at 25 °C and 20 mV s^{-1} for Pt electrocatalysts synthesized by SBM obtained in $2 \text{ M CH}_3\text{OH} + 0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$. Pt/Vulcan-ETEK also included.

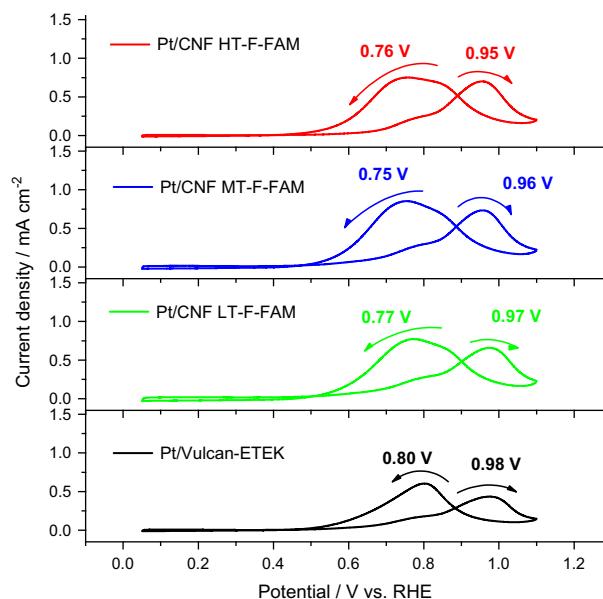


Fig. 7 – Cyclic voltammograms at 25 °C and 20 mV s^{-1} for Pt electrocatalysts synthesized by FAM obtained in $2 \text{ M CH}_3\text{OH} + 0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$. Pt/Vulcan-ETEK also included.

electrocatalysts. Finally, by comparison between CNFs, it is remarkable that no significant influence of the support properties has been observed for the CO oxidation. As it is well known, CO poisoning can take place when hydrogen with low amounts of the mentioned gas is fed to the cell or, in the case of alcohol fuel cells, CO is an intermediate in the anodic reaction. CNF-supported Pt is significantly less susceptible to CO poisoning than the commercial catalyst.

Methanol oxidation electrochemical experiments were performed to study the performance of the catalysts. In the case of methanol oxidation, it has to be considered that the best catalyst for the oxidation of CO is not necessarily the best

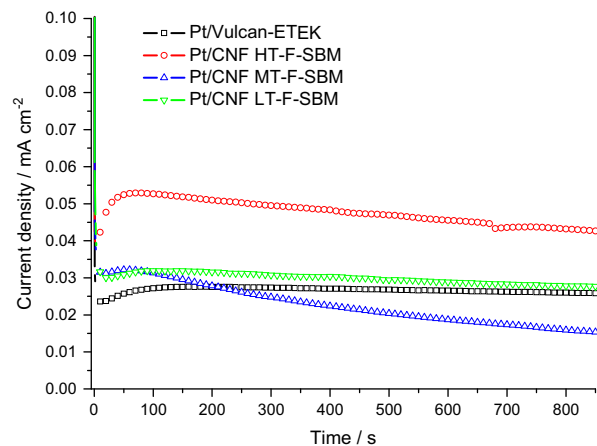


Fig. 8 – Current density–time curves recorded in $2 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 0.5 \text{ M CH}_3\text{OH}$ solution at $E = 0.60 \text{ V vs. RHE}$ for the electrocatalysts synthesized by SBM. Pt/Vulcan-ETEK also included.

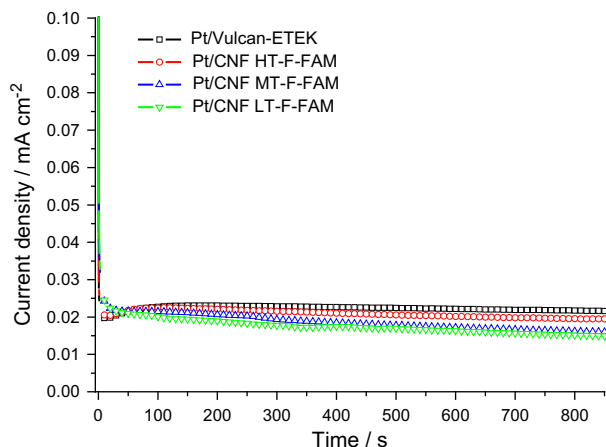


Fig. 9 – Current density–time curves recorded in 2 M H_2SO_4 + 0.5 M CH_3OH solution at $E = 0.60$ V vs. RHE for the electrocatalysts synthesized by FAM. Pt/Vulcan-ETEK also included.

for methanol. The latter reaction implies deprotonation to produce adsorbed CO and other factors are involved in the mechanism. Accordingly, experiments were performed in deaerated aqueous solution with 2 M CH_3OH +0.5 M H_2SO_4 to establish the behavior of the electrocatalysts towards methanol oxidation. The cyclic voltammograms are represented in Figs. 6 and 7. The curve for the Pt/C ETEK commercial catalyst is also shown in these figures. The onset for the oxidation during the positive-going potential scan is established at around 0.50 V, developing an anodic peak which position and current density depends on the catalyst. These peaks are located in the range 0.95–1.02 V for CNF supported catalysts and at 0.98 V for Pt/C ETEK. At the backward scan, a new anodic broad contribution is observed achieving a maximum in the current at potentials dependent also on the catalyst, appearing in the range 0.75 V–0.92 V for CNF supported catalysts and at 0.80 V for commercial one. This re-oxidation of methanol takes place as soon as the Pt surface becomes free

from the oxide formed in the forward scan, which inhibits the oxidation of the alcohol.

The current densities obtained at the indicated peak potentials are higher in Pt/CNFs than in commercial catalyst, between 0.66 mA cm^{-2} and 1.71 mA cm^{-2} in the forward scan, and between 0.75 mA cm^{-2} and 1.63 mA cm^{-2} in the backward scan, whereas Pt/C ETEK presents 0.52 mA cm^{-2} and 0.72 mA cm^{-2} in the forward and backward scans, respectively. Peak current densities obtained with SB method were in all cases higher than the values obtained with FA method in both the forward and the backward scans. Whereas no significant differences between CNFs were observed when FA method was used, the highest current densities and the lowest potentials were obtained in SBM catalyst when CNF LT-F support was used, i.e. the support with the highest surface area.

With the purpose to check the performance of the catalysts towards methanol electrooxidation under potentiostatic conditions (similar to the conditions in a fuel cell), current-time curves were recorded at 0.60 V and 25°C during 850 s in a 2 M CH_3OH solution prepared in the base electrolyte. Figs. 8 and 9 show the current density–time curves for the catalysts obtained by SB and FA methods respectively, compared with that obtained for the commercial Pt/C ETEK catalyst.

Two of the catalysts obtained by SB method presented higher current densities than those obtained for commercial catalysts, ranging from 32 (CNF LT-F) to $53 \mu\text{A cm}^{-2}$ (CNF HT-F), whereas the Pt/Vulcan-ETEK presented $28 \mu\text{A cm}^{-2}$. However, current density slowly decreases with time for these samples.

Samples obtained by FA method show, on the other hand, stationary current densities, achieving similar values that commercial catalyst when supporting Pt on the most conductive carbon nanofibers: CNF HT-F.

SB method seems to be better than FA method with respect to electrochemical activity, CO tolerance and performance whereas FA method presents better stability. Generally speaking, a high conductive support (CNF HT) seems to offer better performance under potentiostatic conditions than high surface area support (CNF LT), despite the better electrochemical activity of the latter. These two catalysts supported on CNF HT and CNF LT by SB method have been further

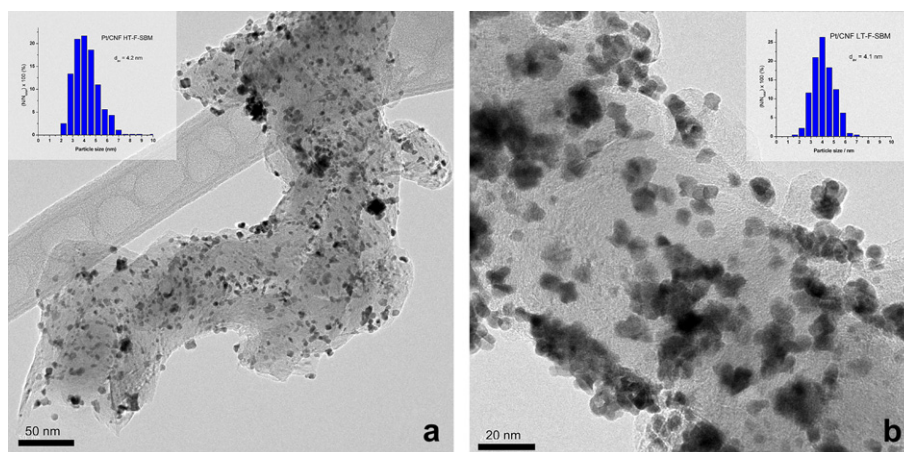


Fig. 10 – TEM images for the electrocatalysts (a) Pt/CNF HT-F-SBM and (b) Pt/CNF LT-F-SBM. The inset shows the Pt particle size distribution in the electrocatalysts.

studied by transmission electron microscopy. TEM images together with Pt particle size distributions can be observed in Fig. 10. Similar size distributions are obtained in both catalysts with an average value close to 4 nm. A regular distribution of the platinum particles over the carbonaceous support was observed, although some particle aggregates were also found. It has to be considered that average particle sizes obtained from TEM are generally smaller than those for crystallites from XRD, but in most cases, TEM data contains the average value from XRD when the standard deviation is considered. It has to be taken into account that only a fraction of particles were measured by TEM (although more than 100 particles from different images and different regions have been considered). The average values obtained by XRD better represent the whole sample because a much greater amount of particles is involved in this case.

To sum up, electrical conductivity of CNF as support seems to play an important role in the electrocatalyst performance since higher current densities have been obtained, although the CNF with higher values of surface area have offered the best electrochemical activity. A compromise between these properties is presumably needed to be found.

4. Conclusions

Carbon nanofibers have been obtained by the catalytic decomposition of methane. By careful selection of the growth conditions, carbon nanofibers with high surface area ($185 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) or high electrical conductivity (3.9 S cm^{-1} at 9.3 MPa) can be synthesized. Functionalization of these carbon nanofibers, increasing about two times the surface oxygen content, is needed to enhance Pt dispersion and anchorage. It has been observed that the functionalization influences negatively on electrical conductivity and positively on oxidation resistance, whereas some other important properties like surface area or carbon crystallinity are hardly modified.

Platinum has then been supported on functionalized carbon nanofibers by two different methods, obtaining Pt crystal sizes between 5.4 nm and 8.1 nm and a complete reduction of the metallic phase.

Support properties have been observed to influence the electrochemical performance of the electrocatalysts. Pt supported on the most conductive functionalized support presented the highest current densities towards methanol electrooxidation, about two times higher than commercial catalyst (Pt/C ETEK). Furthermore the CO tolerance of these CNF supported catalysts is better than commercial one, being then good candidates for PEMFC or DMFC.

Acknowledgments

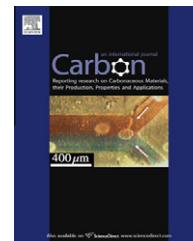
The authors wish to thank the Spanish MICINN for financial support to Projects MAT2008-06631-C0. D. Sebastián and J.C. Calderón also acknowledge CSIC for I3P (Ref. I3PPRE_06_00473) and the Alþan Program (grant No. E07D403742CO) respectively for predoctoral grants. M.V. Martínez-Huerta acknowledges

the Ramon y Cajal program by the Ministry of Science and Innovation for financial support.

REFERENCES

- [1] Dunn S. Hydrogen futures: toward a sustainable energy system. *Int J Hydrogen Energy* 2002;27:235–64.
- [2] Tsuchiya H, Kobayashi O. Mass production of PEM fuel cell by learning curve. *Int J Hydrogen Energy* 2004;29:985–90.
- [3] Hellman HL, van den Hoed R. Characterising fuel cell technology: challenges of the commercialisation process. *Int J Hydrogen Energy* 2007;32:305–15.
- [4] Antolini E. Carbon supports for low-temperature fuel cell catalysts. *Appl Catal B* 2009;88:1–24.
- [5] Gasteiger HA, Kocha SS, Sompalli B, Wagner FT. Activity benchmarks and requirements for Pt, Pt-alloy, and non-Pt oxygen reduction catalysts for PEMFCs. *Appl Catal B* 2005;56:9–35.
- [6] Yu X, Ye S. Recent advances in activity and durability enhancement of Pt/C catalytic cathode in PEMFC. Part I. Physico-chemical and electronic interaction between Pt and carbon support, and activity enhancement of Pt/C catalyst. *J Power Sources* 2007;172:133–44.
- [7] Figueiredo JL, Pereira MFR, Serp P, Kalck P, Samant PV, Fernandes JB. Development of carbon nanotube and carbon xerogel supported catalysts for the electro-oxidation of methanol in fuel cells. *Carbon* 2006;44:2516–22.
- [8] Calvillo L, Lázaro MJ, García-Bordejé E, Moliner R, Cabot PL, Esparbé I, et al. Platinum supported on functionalized ordered mesoporous carbon as electrocatalyst for direct methanol fuel cells. *J Power Sources* 2007;169:59–64.
- [9] Lee K, Zhang J, Wang H, Wilkinson DP. Progress in the synthesis of carbon nanotube- and nanofibers-supported Pt electrocatalysts for PEM fuel cell catalysis. *J Appl Electrochem* 2006;36:507–22.
- [10] Bessel CA, Laubernds K, Rodriguez NM, Baker RTK. Graphite nanofibers as an electrode for fuel cell applications. *J Phys Chem B* 2001;105:1115–8.
- [11] Ismagilov ZR, Kerzhentsev MA, Shikina NV, Lisitsyn AS, Okhlopko VA, Barnakov ChN, et al. Development of active catalysts for low Pt loading cathodes of PEMFC by surface tailoring of nanocarbon materials. *Catal Today* 2005;102–103:58–66.
- [12] Gangeri M, Centi G, La Malfa A, Perathoner S, Vieira R, Pham-Huu C, et al. Electrocatalytic performances of nanostructured platinum-carbon materials. *Catal Today* 2005;102–103:50–7.
- [13] Zaragoza-Martín F, Sopeña-Escario D, Murallón E, Salinas-Martínez de Lecea C. Pt/carbon nanofibers electrocatalysts for fuel cells: effect of the support oxidizing treatment. *J Power Sources* 2007;171:302–9.
- [14] de Jong KP, Geus JW. Carbon nanofibers: catalytic synthesis and applications. *Catal Rev Sci Eng* 2000;42:481–510.
- [15] Uchida M, Aoyama Y, Tanabe M, Yanagihara N, Eda N, Ohta A. Influences of both carbon supports and heat-treatment of supported catalyst on electrochemical oxidation of methanol. *J Electrochem Soc* 1995;142:2572–6.
- [16] Serp P, Corrias M, Kalck P. Carbon nanotubes and nanofibers in catalysis. *Appl Catal A* 2003;253:337–58.
- [17] Rodriguez NM. A review of catalytically grown carbon nanofibers. *J Mater Res* 1993;8:3233–50.
- [18] Reshetyenko TV, Avdeeva LB, Ismagilov ZR, Chuvilin AL, Ushakov VA. Carbon capacious Ni-Cu-Al₂O₃ catalysts for high-temperature methane decomposition. *Appl Catal A* 2003;247:51–63.
- [19] Romero A, Garrido A, Nieto-Márquez A, de la Osa AR, de Lucas A, Valverde JL. The influence of operating conditions

- on the growth of carbon nanofibers on carbon nanofiber-supported nickel catalysts. *Appl Catal A* 2007;319:246–58.
- [20] Lázaro MJ, Sebastián D, Suelves I, Moliner R. Carbon nanofiber growth optimization for their use as electrocatalyst support in proton exchange membrane (PEM) fuel cells. *J Nanosci Nanotechnol* 2009;9:4353–9.
- [21] Toebes ML, van Heeswijk JMP, Bitter JH, van Dillen AJ, de Jong KP. The influence of oxidation on the texture and the number of oxygen-containing surface groups of carbon nanofibers. *Carbon* 2004;42:307–15.
- [22] Fraga MA, Jordão E, Mendes MJ, Freitas MMA, Faria JL, Figueiredo JL. Properties of carbon-supported platinum catalysts: role of carbon surface sites. *J Catal* 2002;209:355–64.
- [23] Moliner R, Lázaro MJ, Calvillo L, Sebastián D, Echegoyen Y, García-Bordejé E, et al. Oxidised carbon nanofibers as platinum support for proton exchange membrane (PEM) fuel cells. *Sensor Lett* 2008;6:1059–67.
- [24] Calvillo L, Gangeri M, Perathoner S, Centi G, Moliner R, Lázaro MJ. Effect of the support properties on the preparation and performance of platinum catalysts supported on carbon nanofibers. *J Power Sources* 2009;192:144–50.
- [25] Antolini E. Platinum-based ternary catalysts for low temperature fuel cells. Part I. Preparation methods and structural characteristics. *Appl Catal B* 2007;74:324–36.
- [26] Salgado JRC, Antolini E, González ER. Structure and activity of carbon-supported Pt–Co electrocatalysts for oxygen reduction. *J Phys Chem B* 2004;108:17767–74.
- [27] Goodenough JB, Hamnett A, Kennedy BJ, Manoharan R, Weeks SA. Porous carbon anodes for the direct methanol fuel cell. I. The role of the reduction method for carbon supported platinum electrodes. *Electrochim Acta* 1990;35:199–207.
- [28] Liu C, Xue X, Lu T, Xing W. The preparation of high activity DMFC Pt/C electrocatalysts using a pre-precipitation method. *J Power Sources* 2006;161:68–73.
- [29] Suelves I, Lázaro MJ, Moliner R, Echegoyen Y, Palacios JM. Characterization of NiAl and NiCuAl catalysts prepared by different methods for hydrogen production by thermo catalytic decomposition of methane. *Catal Today* 2006;116:271–80.
- [30] Lizcano-Valbuena WH, Paganin VA, Gonzalez ER. Methanol electro-oxidation on gas diffusion electrodes prepared with Pt–Ru/C catalysts. *Electrochim Acta* 2002;47:3715–22.
- [31] Celzard A, Maréché JF, Payot F, Furdin G. Electrical conductivity of carbonaceous powders. *Carbon* 2002;40:2801–15.
- [32] Figueiredo JL, Pereira MFR, Freitas MMA, Órfão JJM. Modification of the surface chemistry of activated carbons. *Carbon* 1999;37:1379–89.

available at www.sciencedirect.comjournal homepage: www.elsevier.com/locate/carbon

The effect of the functionalization of carbon nanofibers on their electronic conductivity

D. Sebastián, I. Suelves, R. Moliner, M.J. Lázaro *

Instituto de Carboquímica (CSIC), C/Miguel Luesma Castán 4, 50018 Zaragoza, Spain

ARTICLE INFO

Article history:

Received 27 April 2010

Accepted 30 July 2010

Available online 4 August 2010

ABSTRACT

The effects of the functionalization of carbon nanofibers (CNFs) on their electronic conductivity, in addition to their physico-chemical properties have been studied. Oxygen surface groups have been created on the surface of three CNFs with different properties, following three oxidation treatments with diverse severity. The oxygen content increased from two to six times the original content, depending on the CNF texture, from 1.5–2.6 wt.% up to 15.1 wt.%. Whereas some important properties are not significantly modified after functionalization (texture, crystalline structure, etc.), other properties like the electronic conductivity are affected depending on the extent of the process. The electronic conductivity of CNFs decreases from 200–350 S m⁻¹ up to 20–100 S m⁻¹ (the precise value depends on carbon crystallinity and compaction degree) when surface oxygen content increases from 1.5 wt.% to 5 wt.%. A further oxidation degree leads to a 90% decrease in conductivity, and in the end can even destroy the original fibrous structure. As a first approach, oxidizing at room temperature with rather strong acid solutions is a better strategy to create functional groups and maintain the electronic conductivity than increasing the process temperature with less severe oxidizing agents.

© 2010 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

The application of novel carbonaceous materials as an electrocatalyst support in fuel cells is considered as a good opportunity to enhance the overall electrochemical activity and durability of the catalytic layers [1]. These materials differ from carbon blacks (CBs), the most widespread support in fuel cell technology, both at the nanoscopic and at the macroscopic level, in terms of their texture and their morphology. Some examples are ordered mesoporous carbons, carbon gels and carbon nanofilaments, amongst others [2–11]. This work focuses on the study of herringbone carbon nanofibers (CNFs) with a graphite-like structure and a high ratio of exposed edge carbon atoms to basal atoms, properties that represent an advantage in the mentioned application [12–14].

Apart from an adequate texture to maximize the reaction surface area of the active phase [15–20], in such

electrochemical applications it is of a great importance in a carbonaceous support to provide a sufficient electronic conductivity, so that the electrical resistance can be as low as possible to allow the flow of electrons. Kim and Park [21] obtained an enhancement of catalyst electroactivity when decreasing the electrical resistance by mixing CNFs with CBs. The overall performance of a fuel cell is potentially influenced by the electronic conductivity of the electrodes since the ohmic resistance of the cell is one of the major contributors to performance loss at high current demand. In fact, despite the lower surface area of carbon nanofibers, Guha et al. concluded that carbon nanofibers have potential for reducing fuel cell resistance without sacrificing fuel cell performance [22].

Carbon supports with a poor surface chemistry, that is, with a low content of surface functional groups, need to be chemically treated to increase their hydrophilicity and,

* Corresponding author. Fax: +34 976 733318.

E-mail address: mlazaro@icb.csic.es (M.J. Lázaro).

0008-6223/\$ - see front matter © 2010 Elsevier Ltd. All rights reserved.

doi:10.1016/j.carbon.2010.07.059

additionally, to improve the interaction between the support surface and the active phase [23]. Zhang et al. [24] studied the structure of the Pt–C interface pointing out the importance of the presence of oxygen groups on the carbon surface for the deposition of small metal particles (<2 nm). Hull et al. [25] proposed two possible Pt–C structures onto carbon nanotubes, where Pt bonds to ester and carbonyl oxygen atoms, whereas Plomp et al. [26] concluded that Pt anchors on carboxyl and phenol oxygen groups. Therefore, the necessary functional group for an optimum metal deposition depends on the subsequent preparation method used for the electrocatalyst synthesis.

Regarding carbon nanomaterials, which are the subject of this work, most of the literature related to their surface oxidation concerns carbon nanotubes, showing that only strong oxidizing agents are effective in creating oxygen functional groups on the carbon surface [27]. These treatments, apart from modifying the surface chemistry, may change some of the original properties of the supports like their texture, morphology or even structure. Toebes et al. [28] found that a more severe treatment leads to a considerable increase in the surface area and pore volume of CNFs, which can be ascribed to an opening of the inner tubes of the nanofibers since the growth catalyst is removed. Recently in our group [29] the severity of the oxidation process has been observed to influence the amount of oxygen groups created but, on the other hand, the initial microscopic structure can be destroyed under highly severe treatments, thus a careful selection of the oxidizing process is mandatory.

Few works have dealt with the influence of functionalization treatments on the electronic conductivity of carbonaceous materials. Some works have pointed out that the type of functionality influences the electronic behavior of the carbonaceous surface. As an example, nitrogen doped carbon nanostructures result in an enhancement of conductivity when N substitutes carbon atoms in the graphite matrix at a certain composition [30]. Pantea et al. [31,32] studied the influence of the surface chemistry of carbon blacks on their electrical conductivity at relatively low pressures (<2 MPa). Commercial CBs without any further treatment contain small amounts of oxygen (0.7–2.3 at.%) and sulfur (<0.5 at.%), obtaining a general decrease of electrical conductivity as the non-carbon elements content increases, in addition to an influence of the polyaromatic and aliphatic character of carbon on the surface.

Based on a previous study of the surface chemistry of functionalized CNFs [29], this work deals with the influence of the creation of oxygen functional groups (mainly carboxyl, lactone, phenol and carbonyl) on CNFs with different properties, focusing on their electronic conductivity, as it has been shown to have an important effect on the electrochemical performance of the fuel cell.

2. Experimental

2.1. Carbon nanofiber synthesis and treatment

The CNF growth catalyst, composed by NiCuAl₂O₃ (Ni:Cu:Al molar ratio of 78:6:16), was prepared by coprecipitation of

metal nitrates, calcination at 450 °C for 8 h and reduction of 300 mg of the catalyst precursor (a mixture of the metal oxides) under a hydrogen flow of 20 mL (STP) min⁻¹ at 550 °C for 3 h. The catalyst composition and preparation corresponds to previous studies in which it showed high methane conversion and stability [33].

The CNF growth process was performed in a fixed-bed vertical quartz reactor with 16 mm of inner diameter. Typically, 300 mg of the catalyst are placed into the reactor and heated by an electric furnace, under nitrogen flow, up to the desired temperature. Then, the reactant feed (CH₄, air products), with a total pressure of 1 atm, flows through the catalyst sample for 620 min. The outlet flow is hourly analyzed by gas chromatography using a Varian CP4900 chromatograph. At the end the reactor is slowly cooled under nitrogen flow to room temperature. The methane to carbon conversion is determined during the process by the difference in the reagent concentrations at the reactor inlet and outlet and a simple mass balance.

Three growth conditions were employed to obtain CNFs with different physico-chemical properties, according to recent previous works [34,35], and were labeled as CNF 1, obtained at 700 °C and a methane total flow of 4 L (STP) g_{cat}⁻¹ h⁻¹; CNF 2, obtained at 600 °C and 4 L (STP) g_{cat}⁻¹ h⁻¹; and CNF 3, obtained at 550 °C and 10 L (STP) g_{cat}⁻¹ h⁻¹. The total gas flow was adjusted to favor either the crystallinity or the textural characteristics [34].

CNFs were subsequently functionalized by oxidation treatments, refluxing with concentrated acid solutions of HNO₃ or HNO₃:H₂SO₄. In these solutions the nitronium ion, NO₂⁺, is able to attack the carbonaceous surface, which is presumably the first step in the introduction of oxygen surface groups. The severity of the treatment increases in the order HNO₃ < 1:1 HNO₃:H₂SO₄ [28]. Three oxidation conditions were employed, namely 'A': a mixture of concentrated nitric and sulfuric acids (1:1) at room temperature; 'B': a mixture of concentrated nitric and sulfuric acids (1:1) at boiling temperature; and 'C': concentrated nitric acid at boiling temperature. The duration of the treatments was 30 min in all cases. The acid concentrations employed were 65% for nitric acid and 96% for sulfuric acid in water, as purchased to Panreac. After oxidation, samples were thoroughly washed with deionized water until neutral pH and subsequently dried at approximately 100 °C overnight.

2.2. Carbon nanofibers physico-chemical characterization

The nature and characteristics of carbon nanofibers obtained in the experiments previously described were studied using temperature programmed desorption (TPD), nitrogen physisorption, X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and temperature programmed oxidation (TPO).

The quantitative and qualitative determination of the oxygen surface groups was carried out by means of TPD experiments. Typically, 300 mg were placed in a U-shaped quartz reactor. The temperature was increased at a rate of 10 °C min⁻¹ from room temperature up to 1050 °C under a helium flow of 30 mL (STP) min⁻¹. The amounts of CO and CO₂ desorbed from the carbon samples were analyzed by gas chromatography.

Textural properties such as specific surface area, pore volume and microporosity were calculated from nitrogen adsorption–desorption isotherms, measured at $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ using a Micromeritics ASAP 2020. Total surface area and pore volume were determined using the Brunauer–Emmet–Teller (BET) equation and the *single point* method, respectively. Microporosity was determined from *t*-plot method. Pore size distribution was obtained by Barret–Joyner–Halenda (BJH) method in the adsorption isotherm.

The structural properties of CNFs were studied by X-ray Diffraction. XRD patterns were performed using a Bruker AXS D8 Advance diffractometer, with a θ – θ configuration and using $\text{Cu K}\alpha$ radiation.

The morphology of CNFs was studied by Scanning Electron Microscopy (SEM) using a Hitachi S-3400 N.

Finally, stability under oxidation conditions was studied by temperature programmed oxidation (TPO). TPO experiments were carried out under a flow of air using a heating rate of $5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ from room temperature up to $850\text{ }^{\circ}\text{C}$ on a thermogravimetric analyzer Setaram.

2.3. Electronic conductivity

The electrical resistance that a powdered material offers to electrical current is a combination of the individual resistances of both the grains and the contacts between them. Consequently, measuring the conductivity of a powder requires pressing on the bed of grains in order to ensure the electrical contact [36]. The device used with this purpose consists on a thick-walled PVC tube with an inner diameter of 8 mm. A scheme of the experimental set-up and the equivalent electrical circuit are shown in Fig. 1a and b, respectively. The bottom of the cylinder is closed by a stationary brass piston and, after introducing 2 cm^3 of grinded and weighed

sample, the upper side is closed by a stainless steel plunger, allowed to move down in the cylinder. Then weighed loads are put on the upper piston and the pressure reaches values from 0.6 MPa to 9.3 MPa, which are high enough to allow good electrical contacts between grains, but too low to cause the crushing of the particles.

The height of the sample is measured using a digital micrometer Mitutoyo with an accuracy of $\pm 0.02\text{ mm}$. The apparent density of the sample is easily calculated from its weight, determined with an accuracy of $\pm 0.1\text{ mg}$, and the volume of the cylinder, which depends on the applied pressure. Then the DC electrical resistance of the pressed powder is determined by a two-probe method. Known values of voltage are applied by a power supply Array 3645A, scanning current values up to 20 mA, and the voltage drop in the resistors (sample and calibrated) are measured with a 6½ digits Array M3500A multimeter. Electrical conductivity is then calculated from resistance value, obtained in turn from the adjustment of voltage and current slope, and geometric parameters.

3. Results

3.1. Carbon nanofiber growth, functionalization and physico-chemical characterization

The carbon deposition process from methane decomposition was followed by gas chromatography and the results obtained are plotted in Fig. 2.

As can be observed, the methane to carbon conversion does not present any significant deactivation during the growth process, increasing with reaction temperature from 10% for CNF 3 ($550\text{ }^{\circ}\text{C}$) up to 60% for CNF 1 ($700\text{ }^{\circ}\text{C}$). The growth rate remains consequently constant, leading to a rather homogeneous distribution of carbon nanofibers, corroborated by SEM micrographs Fig. 3a–c. A more detailed description of the carbon microstructure can be consulted in a previous work [37], where it was observed that the graphenes arrangement corresponds to fishbone carbon nanofilaments, this is, the graphenes are oriented at an acute angle with respect to the growth axis, and predominantly present a hollow core.

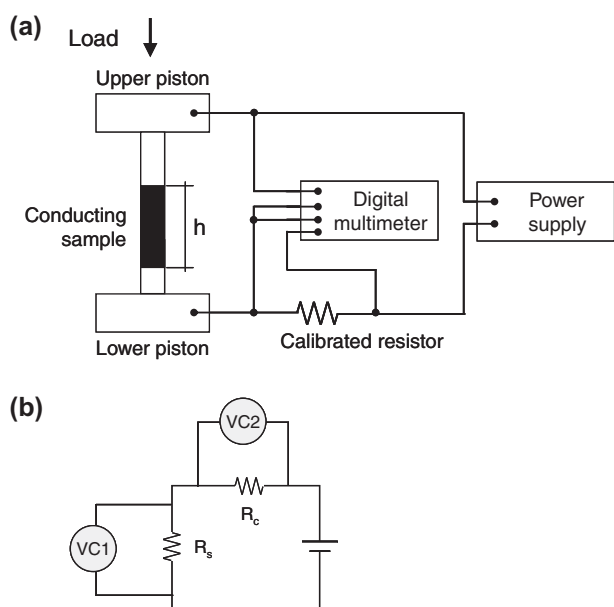


Fig. 1 – (a) Scheme of the experimental devices for the measurement of electrical conductivity of carbonaceous powders and (b) equivalent electrical circuit of the device.

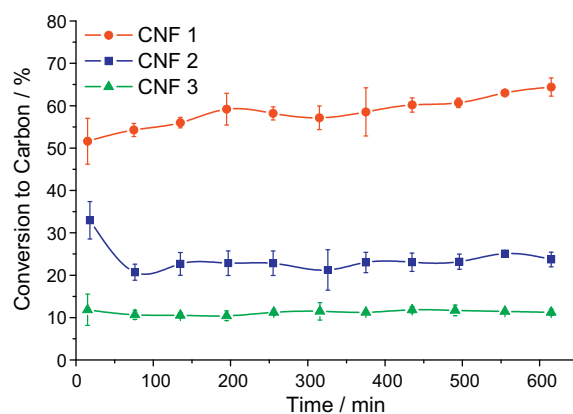


Fig. 2 – Methane to carbon conversion for the three growth conditions of CNFs: CNF 1, $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ and $4\text{ L g}_{\text{cat}}^{-1}\text{ h}^{-1}$; CNF 2: $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ and $4\text{ L g}_{\text{cat}}^{-1}\text{ h}^{-1}$; CNF 3: $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ and $10\text{ L g}_{\text{cat}}^{-1}\text{ h}^{-1}$.

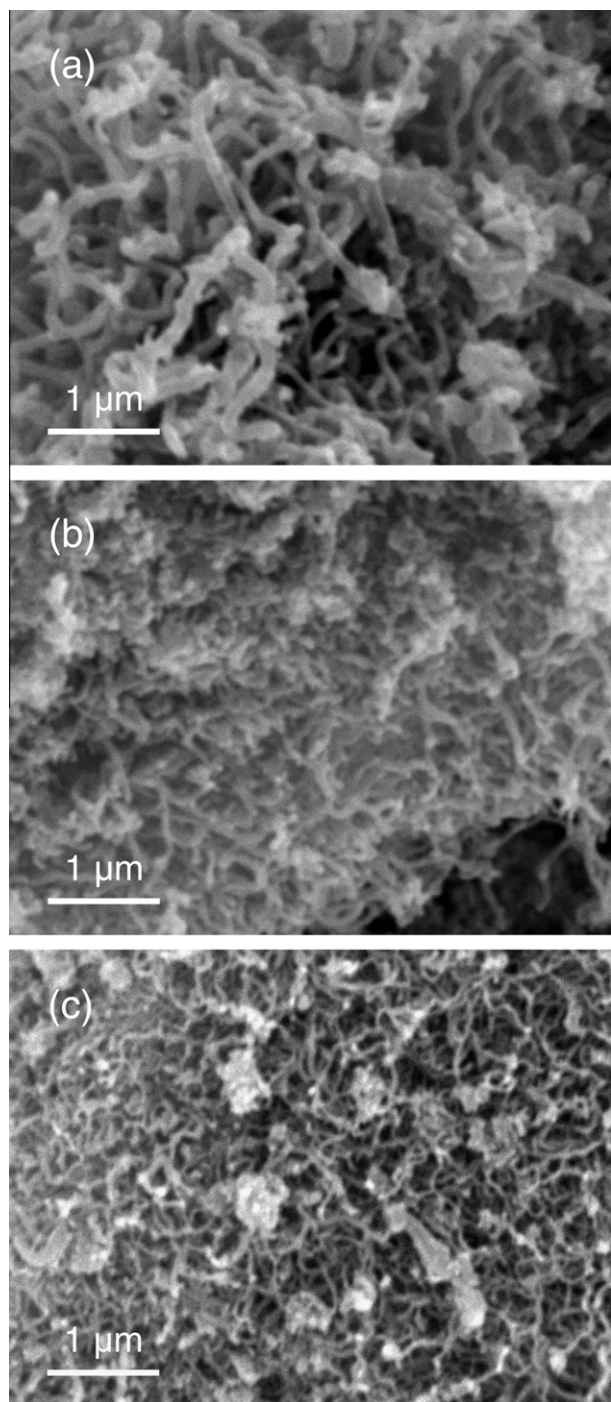


Fig. 3 – SEM micrographs of (a) CNF 1; (b) CNF 2; (c) CNF 3.

Afterwards, the as-obtained CNFs were oxidized and characterized.

The main objective of the functionalization process is to modify the surface chemistry of CNFs, specifically increasing the amount of surface oxygen groups of a certain interesting type, depending on the subsequent process of platinum deposition. The study of the surface chemistry was carried out by means of TPD experiments. The evolutions of desorbed CO₂ and CO with temperature for each of the samples are shown in Fig. 4a and b, respectively.

The total amounts of oxygen are presented in Table 1, calculated from TPD data. Untreated samples contain a small amount of oxygen (1.5–2.6 wt.%). The largest creation of oxygen groups, independently of the CNF, was obtained with oxidation in the mixture of HNO₃ and H₂SO₄ at boiling temperature (B) with 6.4 wt.%, 8.5 wt.% and 15.1 wt.% for CNF 1, CNF 2 and CNF 3, respectively. A and C oxidation treatments lead to a similar oxygen content, about two times higher than the corresponding original CNF. The number of oxygen atoms per surface area is also presented, considering the specific surface area from BET calculations on the N₂ physisorption experiments. Similar trends were found among CNFs considering the same oxidizing treatment.

Table 1 also summarizes the estimated distribution of oxygen functional groups obtained from the deconvolution of TPD curves. According to previous publications [38,39], some assumptions were made to determine the relative amount of each surface group by the deconvolution of CO₂ and CO curves. CO₂ evolution is decomposed into three contributions corresponding to carboxylic acids, anhydrides and lactones. One mol of an anhydride group decomposes releasing 1 mol of CO and 1 mol of CO₂, thus the corresponding peak must have the same shape and magnitude in the deconvolution of both CO and CO₂ curves. Apart from anhydrides, the CO curve decomposes into phenols and carbonyl/quinones. More information about the desorption of oxygen functional groups can be found elsewhere [38,40]. A Gaussian function was used to fit each functional group contribution and the corresponding addition of Gaussian curves was fitted minimizing the square of the deviations by a numerical routine (conjugate gradient method).

Untreated CNFs contain a small total amount of carbonyl (45–60% of total) and phenolic (30–37%) groups desorbing as CO, followed by anhydrides (5–9%) desorbing as CO and CO₂. Oxidation B (HNO₃:H₂SO₄ at boiling temperature) mainly creates carboxylic acids (first peak in CO₂ desorption graph) and lactones (last peak in CO₂ desorption graph), increasing at the same time the total number of phenolic and carbonyl groups. CNFs oxidized by A (HNO₃:H₂SO₄ at room temperature) and C (HNO₃ at boiling temperature) treatments, although similar in the total amount of oxygen created, differ in composition. The mixture of HNO₃ and H₂SO₄ at room temperature (A) favors the formation of lactones, whereas using only HNO₃ at boiling temperature (C) favors the formation of carboxylic acids and phenols. Negligible amounts of phenol groups are present after A oxidation in comparison with the other two treatments. As a general trend, the most abundant oxygen surface group after treatments is carbonyl/quinone (in the range 25–75%), whereas the amount of anhydride groups is negligible.

These oxidizing treatments may affect the physico-chemical properties of CNFs. Table 2 summarizes the calculations from the nitrogen physisorption experiments. First of all, it has to be noted that, in the untreated CNFs, both surface area and pore volume increase from CNF 1 to CNF 3, that is, as the synthesis temperature decreases, which is directly related to the nanofiber thickness and its dependence with temperature [34,41,42]. This explains the increase in the oxygen content from CNF 1 to CNF 3 oxidized samples (Table 1). The mean

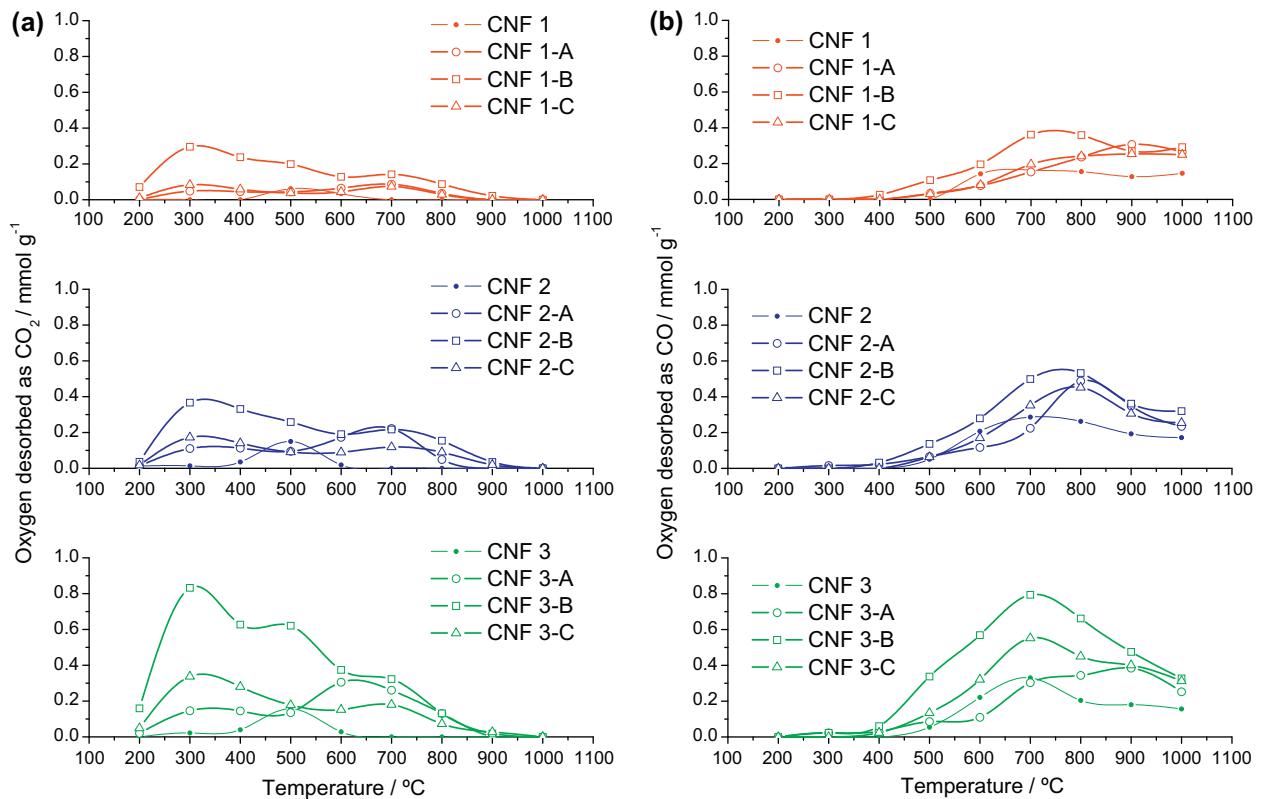


Fig. 4 – Evolution of oxygen desorbed as (a) CO₂ and (b) CO from CNFs, during the TPD experiments.

Table 1 – Composition of oxygen functional groups on the surface of CNFs, obtained from TPD analyses.

Sample	Total O content (wt.%)	O (atoms/nm ²) ^a	Composition				
			Carboxylic molar (%)	Anhydride molar (%)	Lactone molar (%)	Phenol molar (%)	Carbonyl/quinone molar (%)
CNF 1	1.5	6.4	1.8	7.9	0.0	30.8	59.4
CNF 1-A	2.8	10.2	6.7	0.0	16.6	1.6	75.2
CNF 1-B	6.4	22.8	22.9	2.9	17.2	18.7	38.2
CNF 1-C	2.8	11.2	11.5	0.9	11.7	11.7	64.2
CNF 2	2.6	6.9	8.0	8.5	1.3	36.8	45.5
CNF 2-A	4.9	11.7	10.7	5.0	19.7	0.0	64.5
CNF 2-B	8.5	19.8	20.9	3.0	19.6	20.8	35.7
CNF 2-C	4.9	10.8	14.7	1.2	16.0	17.8	50.3
CNF 3	2.6	5.3	8.5	5.1	5.0	29.7	51.7
CNF 3-A	6.1	12.4	11.2	6.6	27.6	3.6	51.0
CNF 3-B	15.1	34.8	25.3	4.7	20.9	22.2	26.9
CNF 3-C	7.6	13.7	19.7	2.9	15.0	21.4	41.0

^a Considering the BET surface area calculated from N₂ physisorption isotherms.

pore diameter also increases slightly as the temperature decreases, always in the mesopore range.

With respect to the effect of functionalization on textural properties, a slight increase of surface area was observed, whereas pore volume presented a different behavior depending on the CNF, this is, a moderate increase is observed for CNF 1 and CNF 2, whereas for CNF 3 no significant change was observed, except for CNF 3-B, presenting a decrease in surface area and pore volume. All these moderate changes

in textural properties are directly related with the severity of the oxidation processes and the resistance of the CNFs. A higher degree of oxidation and a lower resistance of the carbon matter results in a fragmentation of the long fibers into shorter fragments. The effect of functionalization on the morphology of carbon nanofibers can be observed in Fig. 5. The shortening of the nanofibers is observed in CNF 1-B, corresponding to the most severe treatment, whereas the two other treatments lead to no significant morphological change.

Table 2 – CNF textural properties from nitrogen physisorption measurements.

Sample	S_{BET} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	S_{micro} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	Pore volume ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	Micropore volume ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	Pore diameter (nm)
CNF 1	86.8	7.1	0.301	0.003	6.0
CNF 1-A	101.1	10.0	0.383	0.005	6.1
CNF 1-B	105.1	8.7	0.403	0.004	7.1
CNF 1-C	92.6	12.4	0.291	0.006	5.8
CNF 2	142.8	12.6	0.575	0.007	6.4
CNF 2-A	158.2	17.7	0.702	0.009	6.8
CNF 2-B	162.1	14.3	0.461	0.007	7.8
CNF 2-C	172.3	23.5	0.765	0.012	7.2
CNF 3	184.9	18.5	0.722	0.010	8.3
CNF 3-A	185.0	23.9	0.688	0.013	7.5
CNF 3-B	163.0	14.2	0.210	0.007	4.9
CNF 3-C	208.6	31.3	0.711	0.017	8.2

A similar trend was observed for CNF 2 and CNF 3 (SEM images not shown). On the other hand, the increase of both surface area and pore volume with oxidative treatments can be explained by a combination of the removal of growth catalyst and roughening of the surface [28].

X-ray diffraction patterns can be observed in Fig. 6. Firstly, two peaks at 44.5° and 51.6° appear in the non-treated samples, which correspond to the presence of nickel from the growth catalyst. After functionalization these two peaks were not observed for any of the samples, indicating that the CNF growth catalyst was, at least partially, removed during oxidation. This was further confirmed by TPO experiments.

The width of the carbon peaks, specially the one with the highest intensity at 26° , corresponding to C (0 0 2), increases with decreasing temperature. The full widths at half maximum from this C (0 0 2) peak were 0.90° , 1.33° and 1.71° for CNF 1, CNF 2 and CNF 3, respectively. These results indicate that a higher synthesis temperature leads to a higher graphitization degree, with a higher crystal size and lower interlayer graphene distance. After functionalization, similar crystalline structures were obtained, indicating that the introduction of oxygen surface groups on the surface does not modify the crystalline structure of the bulk CNFs. Only in CNF 3-B a considerable change is obtained, where C (0 0 2) peak broadens considerably from 1.71° to 2.71° , indicating a partial destruction of the carbon crystalline structure.

The thermogravimetric analyses in the oxidation of CNFs at programmed temperature (TPO) are shown in Fig. 7. A sudden weight decrease occurs at temperatures between 500°C and 700°C , depending on the sample, which is associated with carbon oxidation. Moreover, at higher temperatures the samples are not further oxidized and no weight change is observed, corresponding to the content of ashes of the CNF from the growth catalyst ($\text{NiCuAl}_2\text{O}_3$).

The temperature at which the carbon samples are oxidized indicates the resistance towards oxidation in air, which depends on the graphitic character of the carbon matter as well as the surface oxidation degree. Firstly it can be observed that oxidation resistance increases in the order CNF 3 < CNF 2 < CNF 1 in the untreated samples, according with the structural characteristics of the CNFs observed by XRD. The ash content results in 11%, 20% and 16% for CNF 1, CNF 2 and CNF 3, respectively, which is in agreement with the mass balance calculations during the monitoring of the growth process (8%, 18% and 15%, respectively).

After oxidation treatments, a considerable increase in oxidation temperature is obtained, which has already been reported in other previous works [11,29]. The influence of the presence of nickel on the oxidation temperature cannot be rejected, since it could act as oxidation catalyst lowering the onset temperature. In general terms, the oxidation treatment with $\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{SO}_4$ at room temperature (A) lead to the higher increase of oxidation temperature. Taking into consideration that A and C treatments lead to similar oxygen contents in CNF 1 and CNF 2, and the observed maintenance of the crystalline structure, it can be assumed that the difference in oxidation resistance of about $15\text{--}30^\circ\text{C}$ between A and C must be ascribed to a difference of functional groups composition, specifically those desorbing to CO at high temperature: carbonyl/quinone groups presumably favor higher oxidation temperatures in air. The sample CNF 3-B presented a gradual weight loss at temperature values below 570°C , up to 35% lost before the sudden decrease experienced by all the samples and related to carbon with a higher ordering degree. This initial decay can be ascribed to carbon with a lower crystalline degree, presumably the result of the partial destruction of the structure, already mentioned in XRD patterns discussion.

3.2. Electronic conductivity

The electronic conductivity of the CNFs in the form of powder depends on the compression pressure, increasing upon compression with a logarithmic dependence, which is related to elastic or plastic deformation of particles [43]. Particles are formed by the random aggregation of carbon nanofibers of 10–90 nm thickness, formed in turn by stacked cup graphene layers. In this kind of materials, it can be assumed that the electronic conductivity in the inside is quite high, since it is formed by graphene layers. The most important contribution to resistance is then located at the interface between nanofibers and at the interface between the particles of different aggregates [31]. Under compression, the number of electrical contacts increases due to the forced approach of neighbor particles. Fig. 8 shows the relationship between the electronic conductivity and the pressure applied over the CNFs, ranging from $\sim 2 \text{ S m}^{-1}$ for the lowest conductor sample at the lowest pressure, up to $\sim 388 \text{ S m}^{-1}$ for the highest conductor sample at the highest pressure. CNF 1 without any post-treatment presents the highest electronic conductivity values, being the sample with the highest graphitization degree and lowest

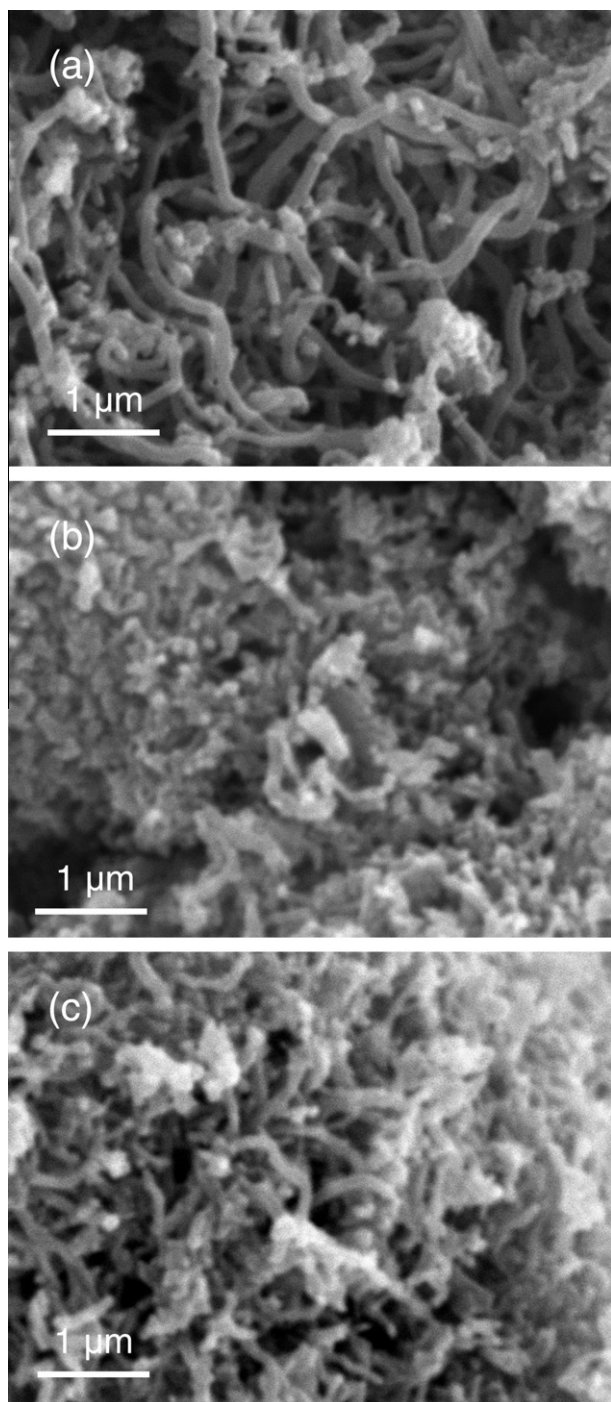


Fig. 5 – SEM micrographs of (a) CNF 1-A; (b) CNF 1-B; (c) CNF 1-C.

oxygen content. For comparison purposes, the electronic conductivity of a carbon black used as support can be found in [31], Vulcan XC-72, which presents an electronic conductivity of ca. 100 S m^{-1} at 0.6 MPa. As the graphitization degree of the samples decreases in the order CNF 1 > CNF 2 > CNF 3, the electronic conductivity presents the same trend, being 124 S m^{-1} , 26 S m^{-1} and 15 S m^{-1} at 0.6 MPa, respectively, and 388 S m^{-1} , 146 S m^{-1} and 90 S m^{-1} at 9.3 MPa. The contribution of the morphology and the size of the nanofibers cannot be neglected, since it contributes to modify the number of

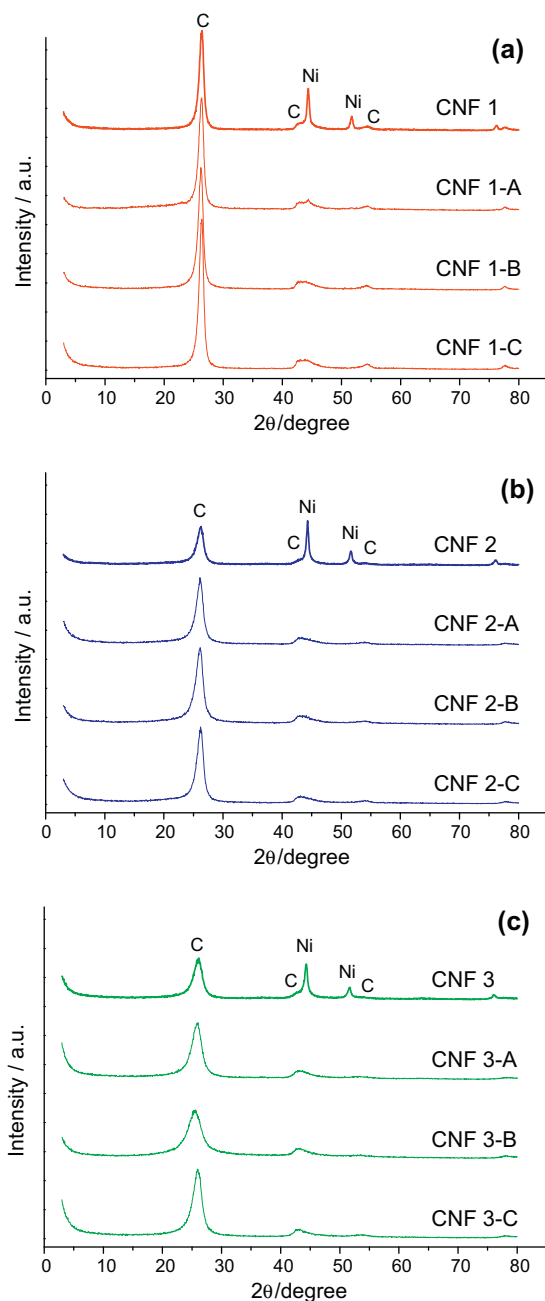


Fig. 6 – X-ray diffraction patterns of CNFs before and after oxidation treatments: (a) CNF 1 related samples; (b) CNF 2 related samples; (c) CNF 3 related samples.

contacts and consequently the ohmic resistance. As a result the growth temperature of CNFs highly influences their electronic conductivity.

After functionalization (A, B or C), the apparent electronic conductivity decreases for the three CNFs of this work, especially in those high conductor CNFs (CNF 1, Fig. 8a). However, different results are obtained depending on the oxidation process. For comparison purposes, the electronic conductivity must be compared among samples with similar packing fractions, that is, in which the average number of contacts between particles of the same size is comparable. As density changes after oxidation, the packing fractions are consequently

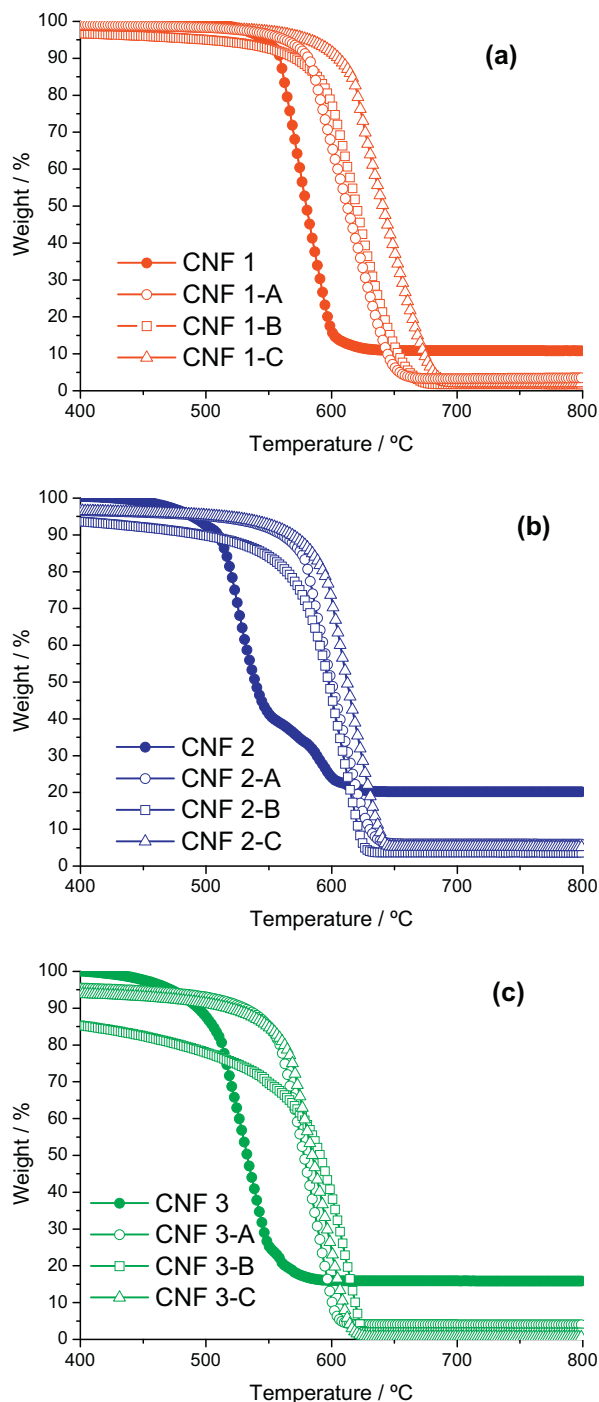


Fig. 7 – Thermogravimetric analyses in the oxidation in air of untreated and treated CNFs (TPO): (a) CNF 1 related samples; (b) CNF 2 related samples; (c) CNF 3 related samples.

different among untreated and treated CNFs under the same pressure. To illustrate this, Fig. 9 represents the variation of the measured density with applied pressure.

It must be considered that the measured density is lower than the bulk density, which could be measured by helium pycnometry and would be similar to density at much higher values of pressure. The effect of oxidation on density can be

mainly attributed to morphology changes (since the macroscopic form of carbon nanofiber aggregates influences their ordering [36]); changes in composition, the removal of nickel-based catalyst (since metals are about four times denser than carbon) and the creation of oxygen surface groups; and also the possible changes in textural properties.

Fig. 10 shows the electronic conductivity of the samples versus the measured density. At similar density values it can be assumed that similar packing fractions are achieved, as the bulk material structure does not change considerably.

In Table 3 the estimated electronic conductivity of the samples at density values of $0.65 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, $0.70 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ and $0.80 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ are summarized for comparison. The interval of applied pressures was not enough to obtain comparable values of density for some of the samples.

In general terms, B oxidation treatment (mixture of $\text{HNO}_3\text{:H}_2\text{SO}_4$ at boiling temperature) leads to the highest decrease in electronic conductivity and a noticeable increase in density. At a density of $0.70 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ the electronic conductivity in CNF 1 decreases from ca. 260 S m^{-1} to ca. 39 S m^{-1} (-85%), and in CNF 2 from 76 S m^{-1} up to 9 S m^{-1} (-88%). In CNF 3-B, density values range from $0.90 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ to $1.15 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, corresponding with the already commented destruction of the original nanofiber structure, leading to the lowest values of electronic conductivity between 2 S m^{-1} (at $0.90 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$) and 18 S m^{-1} (at $1.15 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$). This oxidation treatment with the mixture of nitric and sulfuric acids at boiling temperature is responsible of the highest creation of surface oxygen groups, which explains the worse electrical contact between particles. It is also responsible of a considerable increase of density for the three CNFs, possibly due to a partial destruction of particle aggregates in CNF 1 and CNF 2 and the loss of the original nanofiber structure of CNF 3, pointed out in previous sections.

Oxidation treatments named A and C present a different behavior with respect to electronic conductivity. Previously it was concluded that both treatments create a very similar total content of oxygen groups, differing on their composition, and maintain the original CNF structure with slight changes in their texture. Nevertheless, density increases after C treatment (nitric acid at boiling temperature) for the three CNFs, as occurred after B oxidation, whereas a density decrease is observed after A treatment (mixture of nitric and sulfuric acids at room temperature), shown in Fig. 9.

With respect to electronic conductivity, apparently C oxidation process is the most conservative oxidizing treatment on CNF 1 at the same pressure, by comparison of curves in Fig. 8a, achieving higher net values than the other two oxidizing treatments. On CNF 2 and CNF 3, both A and C oxidation treatments lead to similar conductivity values, Fig. 8b and c. However, considering again the effect of compaction, at a density $0.65 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, the reductions of conductivity after C treatment were -59% for CNF 1, -68% for CNF 2 and -49% for CNF 3. After A treatment the electronic conductivity was reduced -50% for CNF 1, but increased $+41\%$ for CNF 2 and no significant change was observed for CNF 3, overlapping CNF 3 and CNF 3-A on the graph. A plausible explanation for the increase in conductivity in the sample CNF 2-A could be a change of the morphology of the aggregates, since the crystallinity does not change and the oxygen content is close to that of CNF 2-C.

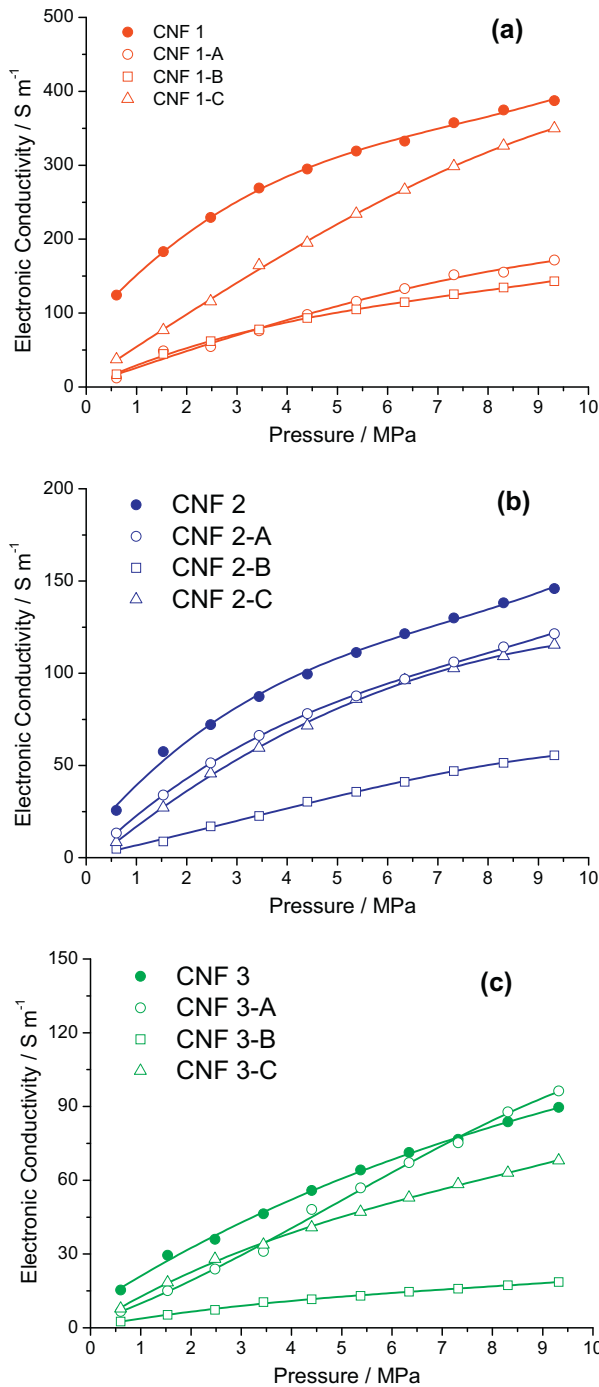


Fig. 8 – Variation of electronic conductivity with applied pressure: (a) CNF 1 related samples; (b) CNF 2 related samples; (c) CNF 3 related samples.

To sum up, high temperatures in the oxidation process seem to affect the subsequent electronic conductivity of CNFs in a larger extent than room temperature. From the point of view of the electronic conductivity, oxidizing at room temperature with rather strong acid solutions is a better strategy than increasing the process temperature.

A general trend of the decrease of the CNF electronic conductivity with the oxygen content can be observed in Fig. 11. For a determined percentage of oxygen it is noticeable that a

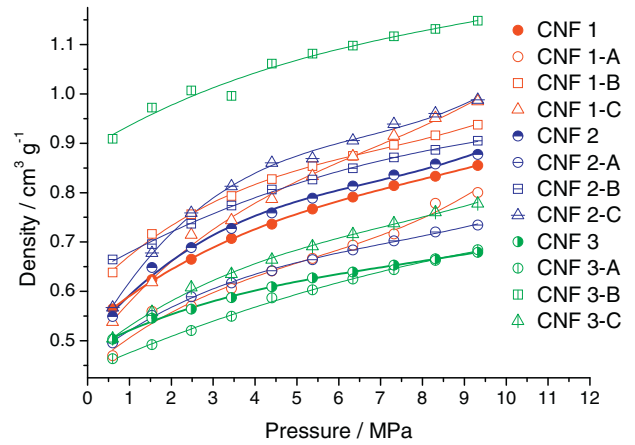


Fig. 9 – CNF density variation with pressure.

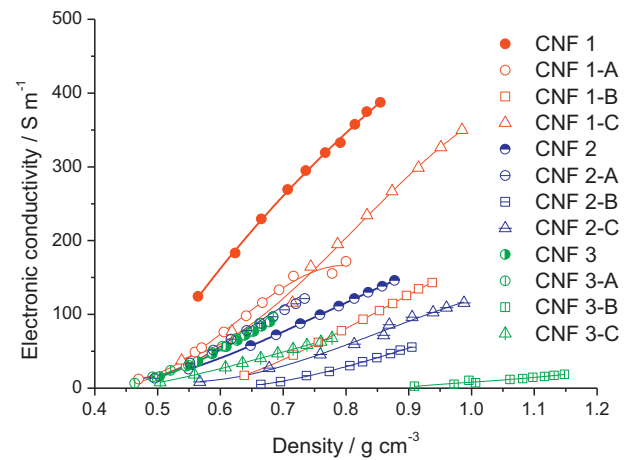


Fig. 10 – CNF electronic conductivity versus density.

Table 3 – Electronic conductivity before and after functionalization.

Sample	Estimated electronic conductivity and percentage variation with respect to untreated CNF S m ⁻¹		
	at 0.65 cm ³ g ⁻¹	at 0.70 cm ³ g ⁻¹	at 0.80 cm ³ g ⁻¹
CNF 1	213	260	345
CNF 1-A	106 (-50%)	136 (-48%)	167 (-52%)
CNF 1-B	20 (-91%)	39 (-85%)	80 (-77%)
CNF 1-C	88 (-59%)	122 (-53%)	203 (-41%)
CNF 2	59	76	116
CNF 2-A	83 (+41%)	111 (+46%)	*
CNF 2-B	*	9 (-88%)	29 (-75%)
CNF 2-C	19 (-68%)	30 (-61%)	59 (-49%)
CNF 3	75	*	*
CNF 3-A	78 (+4%)	*	*
CNF 3-B	*	*	*
CNF 3-C	38 (-49%)	49	*

* Density out of interval within the applied pressure values (0.6–9.3 MPa).

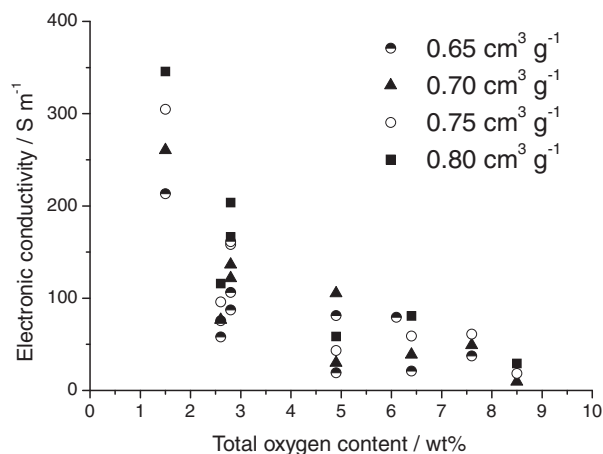


Fig. 11 – Influence of the oxygen total content on the electronic conductivity of CNFs.

spread of conductivity data is obtained, which is due to both differences among density values ($0.65\text{--}0.80\text{ cm}^3\text{ g}^{-1}$) and different CNFs. Nevertheless, although the three CNFs synthesized and oxidized in this work differ in their properties, increasing the oxygen content up to 5 wt.% entails an important reduction of electronic conductivity. A further oxidation of the carbon surface implies a softer variation in conductivity, but it must be taken into consideration that to achieve larger oxygen contents, a more severe treatment is needed, that is, utilizing higher temperature or increasing the oxidizing character of the reagents, which can even destroy the original structure of the carbon nanofibers.

4. Conclusions

Three carbon nanofibers, differing among them in their physico-chemical properties, have been functionalized by oxidizing conditions of different severity. After functionalization, the oxygen content increases between two and six times the original content of oxygen, higher as the surface area increases and as the strength of the treatment increases, that is, temperature and/or concentration of oxidizing reagent. Besides, these treatments lead to the removal of the growth catalyst from the carbon matter. The introduction of oxygen functionalities in the form of carboxyl, lactone, phenol and carbonyl/quinone does not affect significantly the textural properties of the raw carbon nanofibers, neither the graphite-like structure. Only the largest severe treatment ($\text{HNO}_3\text{:H}_2\text{SO}_4$, boiling temperature) on the CNF with the lowest graphitization degree leads to a destruction of the original morphology.

The introduction of surface oxygen groups on the surface of CNFs causes, in general, a decrease of the electronic conductivity. The largest decrease of ca. 75–90% is obtained after oxidizing with the most severe conditions: $\text{HNO}_3\text{:H}_2\text{SO}_4$ at boiling temperature, which are also the conditions that create the largest number of oxygen containing groups. A decrease between 40–70% is obtained after oxidizing with HNO_3 at boiling temperature. However, the oxidation at room temperature with $\text{HNO}_3\text{:H}_2\text{SO}_4$ presents differences among CNFs: a decrease of conductivity in highly crystalline CNFs of ca. 50% whereas no reduction is obtained with the other two CNFs

with a lower crystalline degree. Consequently, oxidizing CNFs at low temperature (room temperature) but using severe oxidizing reagents is beneficial in terms of electronic conductivity preservation and oxygen containing groups creation.

Acknowledgments

The authors wish to thank FEDER and the Spanish MICINN for financial support to project MAT2008-06631-C01. D. Sebastián also acknowledges CSIC for his I3P (Ref. I3PPRE_06_00473) pre-doctoral grant.

REFERENCES

- [1] Antolini E. Carbon supports for low-temperature fuel cell catalysts. *Appl Catal*, B 2009;88(1-2):1–24.
- [2] Joo SH, Pak C, You DJ, Lee SA, Lee HI, Kim JM, et al. Ordered mesoporous carbons (OMC) as supports of electrocatalysts for direct methanol fuel cells (DMFC): effect of carbon precursors of OMC on DMFC performances. *Electrochim Acta* 2006;52(4):1618–26.
- [3] Chang H, Joo SH, Pak C. Synthesis and characterization of mesoporous carbon for fuel cell applications. *J Mater Chem* 2007;17:3078–88.
- [4] Calvillo L, Lázaro MJ, García-Bordejé E, Moliner R, Cabot PL, Esparbé I, et al. Platinum supported on functionalized ordered mesoporous carbon as electrocatalyst for direct methanol fuel cells. *J Power Sources* 2007;169(1):59–64.
- [5] Marie J, Berthon-Fabry S, Achard P, Chatenet M, Pradourat A, Chainet E. Highly dispersed platinum on carbon aerogels as supported catalysts for PEM fuel cell-electrodes: comparison of two different synthesis paths. *J Non-Cryst Solids* 2004;350:88–96.
- [6] Figueiredo JL, Pereira MFR, Serp P, Kalck P, Samant PV, Fernández JB. Development of carbon nanotube and carbon xerogel supported catalysts for the electro-oxidation of methanol in fuel cells. *Carbon* 2006;44(12):2516–22.
- [7] Bessel CA, Laubernds K, Rodriguez NM, Baker RTK. Graphite nanofibers as an electrode for fuel cell applications. *J Phys Chem B* 2001;105(6):1115–8.
- [8] Ismagilov ZR, Kerzhentsev MA, Shikina NV, Lisitsyn AS, Okhlopkova LB, Barnakov ChN, et al. Development of active catalysts for low Pt loading cathodes of PEMFC by surface tailoring of nanocarbon materials. *Catal Today* 2005;102–103:58–66.
- [9] Lee K, Zhang J, Wang H, Wilkinson DP. Progress in the synthesis of carbon nanotube- and nanofiber-supported Pt electrocatalysts for PEM fuel cell catalysis. *J Appl Electrochem* 2006;36(5):507–22.
- [10] Oh HS, Kim K, Ko YJ, Kim H. Effect of chemical oxidation of CNFs on the electrochemical carbon corrosion in polymer electrolyte membrane fuel cells. *Int J Hydrogen Energy* 2010;35(2):701–8.
- [11] Sebastián D, Calderón JC, González-Expósito JA, Pastor E, Martínez-Huerta MV, Suelves I, et al. Influence of carbon nanofiber properties as electrocatalyst support on the electrochemical performance for PEM fuel cells. *Int J Hydrogen Energy* 2010; doi: 10.1016/j.ijhydene.2009.12.004.
- [12] Matter PH, Zhang L, Ozkan US. The role of nanostructure in nitrogen-containing carbon catalysts for the oxygen reduction reaction. *J Catal* 2006;239(1):83–96.
- [13] Matter PH, Wang E, Arias M, Biddinger EJ, Ozkan US. Oxygen reduction reaction activity and surface properties of

- nanostructured nitrogen-containing carbon. *J Mol Catal A: Chem* 2007;264(1–2):73–81.
- [14] Chou JT, Sasaki K. Microstructural analysis of catalyst/catalyst support interfaces of PEFC electrocatalysts. *Solid State Ionics* 2008;179(27–32):1405–8.
- [15] Watanabe M, Saegusa S, Stonehart P. High platinum electrocatalyst utilizations for direct methanol oxidation. *J Electroanal Chem* 1989;271(1–2):213–20.
- [16] Gasteiger HA, Kocha SS, Sompalli B, Wagner FT. Activity benchmarks and requirements for Pt, Pt-alloy, and non-Pt oxygen reduction catalysts for PEMFCs. *Appl Catal, B* 2005;56(1–2):9–35.
- [17] Nores-Pondal FJ, Vilella IMJ, Troiani H, Granada M, de Miguel SR, Scelza OA, et al. Catalytic activity vs. size correlation in platinum catalysts of PEM fuel cells prepared on carbon black by different methods. *Int J Hydrogen Energy* 2009;34(19):8193–203.
- [18] Frelink T, Visscher W, van Veen JAR. Particle size effect of carbon-supported platinum catalysts for the electrooxidation of methanol. *J Electroanal Chem* 1995;382(1–2):65–72.
- [19] Taylor AD, Sekol RC, Kizuka JM, D’Cunha S, Comisar CM. Fuel cell performance and characterization of 1-D carbon-supported platinum nanocomposites synthesized in supercritical fluids. *J Catal* 2008;259(1):5–16.
- [20] Zaragoza-Martín F, Sopena-Escario D, Morallón E, de Lecea C Salinas-Martínez. Pt/carbon nanofibers electrocatalysts for fuel cells. Effect of the support oxidizing treatment. *J Power Sources* 2007;171(2):302–9.
- [21] Kim S, Park SJ. Preparation and electrochemical behaviors of platinum nanoparticles impregnated on binary carbon supports as catalyst electrodes of direct methanol fuel cells. *J Solid State Electrochem* 2007;11(6):821–8.
- [22] Guha A, Zawodzinski Jr TA, Schiraldi DA. Evaluation of electrochemical performance for surface-modified carbons as catalyst support in polymer electrolyte membrane (PEM) fuel cells. *J Power Sources* 2007;172(2):530–41.
- [23] Guha A, Lu W, Zawodzinski Jr TA, Schiraldi DA. Surface-modified carbons as platinum catalyst support for PEM fuel cells. *Carbon* 2007;45(7):1506–17.
- [24] Zhang Y, Toebes ML, van der Eerden A, O’Grady WE, de Jong KP, Koningsberger DC. Metal particle size and structure of the metal-support interface of carbon-supported platinum catalysts as determined with EXAFS spectroscopy. *J Phys Chem B* 2004;108(48):18509–19.
- [25] Hull RV, Li L, Xing Y, Chusuei CC. Pt nanoparticle binding on functionalized multiwalled carbon nanotubes. *Chem Mater* 2006;18(7):1780–8.
- [26] Plomp AJ, Su DS, de Jong KP, Bitter JH. On the nature of oxygen-containing surface groups on carbon nanofibers and their role for platinum deposition – an XPS and titration study. *J Phys Chem C* 2009;113(22):9865–9.
- [27] Ros TG, van Dillen AJ, Geus JW, Koningsberger DC. Surface oxidation of carbon nanofibres. *Chem Eur J* 2002;8(5):1151–62.
- [28] Toebes ML, van Heeswijk JMP, Bitter JH, van Dillen AJ, de Jong KP. The influence of oxidation on the texture and the number of oxygen-containing surface groups of carbon nanofibers. *Carbon* 2004;42(2):307–15.
- [29] Calvillo L, Lázaro MJ, Suelves I, Echegoyen Y, Bordejé EG, Moliner R. Study of the surface chemistry of modified carbon nanofibers by oxidation treatments in liquid phase. *J Nanosci Nanotechnol* 2009;9(7):4164–9.
- [30] Ismagilov ZR, Shalagina AE, Podyacheva OY, Ischenko AV, Kibis LS, Boronin AI, et al. Structure and electrical conductivity of nitrogen-doped carbon nanofibers. *Carbon* 2009;47(8):1922–9.
- [31] Pantea D, Darmstadt H, Kaliaguine S, Sümmchen L, Roy C. Electrical conductivity of thermal carbon blacks. Influence of surface chemistry. *Carbon* 2001;39(8):1147–58.
- [32] Pantea D, Darmstadt H, Kaliaguine S, Roy C. Electrical conductivity of conductive carbon blacks: influence of surface chemistry and topology. *Appl Surf Sci* 2003;217(1–4):181–93.
- [33] Suelves I, Lázaro MJ, Moliner R, Echegoyen Y, Palacios JM. Characterization of NiAl and NiCuAl catalysts prepared by different methods for hydrogen production by thermo catalytic decomposition of methane. *Catal Today* 2006;116(3):271–80.
- [34] Lázaro MJ, Sebastián D, Suelves I, Moliner R. Carbon nanofiber growth optimization for their use as electrocatalyst support in proton exchange membrane (PEM) fuel cells. *J Nanosci Nanotechnol* 2009;9(7):4353–9.
- [35] Sebastián D, Suelves I, Lázaro MJ, Moliner R. Carbon nanofibers as electrocatalyst support for fuel cells: effect of hydrogen on their properties in CH₄ decomposition. *J Power Sources* 2009;192(1):51–6.
- [36] Gelzard A, Maréché JF, Payot F, Furdin G. Electrical conductivity of carbonaceous powders. *Carbon* 2002;40(15):2801–15.
- [37] Echegoyen Y, Suelves I, Lázaro MJ, Moliner R, Palacios JM, Müller JO, et al. Characterization of carbon nanofibers grown over Ni and Ni–Cu catalysts. *J Nanosci Nanotechnol* 2009;9(7):4170–9.
- [38] Figueiredo JL, Pereira MFR, Freitas MMA, Órfão JMM. Modification of the surface chemistry of activated carbons. *Carbon* 1999;37(9):1379–89.
- [39] Zhou JH, Sui ZJ, Zhu J, Li P, Chen D, Dai YC, et al. Characterization of surface oxygen complexes on carbon nanofibers by TPD, XPS and FT-IR. *Carbon* 2007;45(4):785–96.
- [40] Montes-Morán MA, Suárez D, Menéndez JA, Fuente E. On the nature of basic sites on carbon surfaces: an overview. *Carbon* 2004;42(7):1219–25.
- [41] van der Lee MK, van Dillen AJ, Geus JW, de Jong KP, Bitter JH. Catalytic growth of macroscopic carbon nanofiber bodies with high bulk density and high mechanical strength. *Carbon* 2006;44(4):629–37.
- [42] Toebes ML, Bitter JH, van Dillen AJ, de Jong KP. Impact of the structure and reactivity of nickel particles on the catalytic growth of carbon nanofibers. *Catal Today* 2002;76(1):33–42.
- [43] Euler KJ. The conductivity of compressed powders. A review. *J Power Sources* 1978;3(2):117–36.

**The influence of carbon nanofiber support properties on the oxygen
reduction behavior in proton conducting electrolyte-based
direct methanol fuel cells**

D. Sebastián¹, M.J. Lázaro¹, I. Suelves¹, R. Moliner¹, V. Baglio^{2*}, A. Stassi², A.S. Aricò²

¹ Instituto de Carboquímica (CSIC), C/Miguel Luesma Castán 4, 50018 Zaragoza (Spain)

² Istituto di Tecnologie Avanzate per l'Energia "Nicola Giordano" (CNR), Via Salita S. Lucia
sopra Contesse 5, 98126 Messina (Italy)

* Corresponding author: Tel.: +39 090 624237 Fax: +39 090 624247; E-Mail address:

baglio@itae.cnr.it

Abstract

Platinum nanoparticles supported on fishbone carbon nanofibers (CNFs) were synthesized and studied for the oxygen reduction reaction (ORR). The crystalline and textural properties of the CNFs were modified by synthesizing them at different temperatures, allowing the comparison of supports with either improved graphitization degree or improved porosity. A carbon black (Vulcan XC-72R) was used for comparison. Half cell studies determined that the ORR activity is enhanced when using a CNF with improved graphitization, in contrast with CNFs with better textural properties such as surface area or pore volume. The catalysts were tested at the cathode of a direct methanol fuel cell corroborating the suitability of using highly graphitic CNFs, and a similar behavior was found in comparison with the state of the art carbon black used in this field.

Keywords: carbon nanofibers, direct methanol fuel cell, electrocatalyst, oxygen reduction, platinum.

1 Introduction

Polymer electrolyte membrane fuel cells, both methanol and hydrogen feed, represent a promising technology for portable electronic systems and the automotive sector due to several advantages such as clean transformation of fuel, high efficiency and quick start-up. Despite the great efforts being made in research during the last years, there are still technological issues that have to be enhanced to make these systems attractive for its spread commercialization and use. Focusing on the catalyst level, anodic and cathodic catalytic activity and corrosion stability of both metal and support, especially under transient operation conditions, are some of the challenges of this technology [1-5].

Apart from the optimization of active phase composition [6-10], one plausible improvement is the use of novel carbonaceous supports for the active metal (platinum and alloys), with the aim of achieving combined temperature stability and chemical and electrochemical stability in an acidic environment together with electronic conductivity [11-19]. It is well recognized that carbon blacks, the frequently used carbon supports, present a good compromise among surface area, porosity and electronic conductivity, characteristics which are difficult to be found in non carbonaceous materials [20-22]. Yet, their stability at high electrochemical potentials for prolonged operation appears not optimal [23].

Carbon nanofibers (CNFs) have recently attracted interest as catalytic support mainly due to their negligible microporosity and crystalline structure, providing a high electronic conductivity [24]. Moreover, the ratio of edge to basal atoms is controllable, providing a mean to adjust the interaction of metal with the support.

Since the publication of the works of Bessel et al. [25] and Steigerwalt et al. [26,27] several studies have shown the advantageous use of CNFs for the electrooxidation of methanol, this is, the anodic reaction of direct methanol fuel cells (DMFCs) [28-30]. However, few works have dealt with the performance of CNF supported platinum for the

oxygen reduction reaction (ORR) in a direct methanol fuel cell system. Ismagilov et al. [31] found an inferior ORR performance of platelet and parallel CNFs as support for Pt by comparison with the most used commercial carbon black, Vulcan XC-72R. Instead, Yang et al. [32] found a superior performance for the oxygen reduction when supporting Pd on CNFs. The differences within these results could be ascribed to the differences among the properties of different CNFs as well as the different deposition methods employed. For example, the effect of the arrangement of graphene layers on catalytic activity has been studied by Zheng et al. supporting Pd nanoparticles [33], Ir-V nanoparticles [34] and uncatalysed CNFs as ORR catalyst [35]. In general terms, it was concluded that the different arrangements of the graphene layers as platelet, fishbone or parallel CNFs, greatly influence their activity and stability, associated to the metal-support interaction and edge to basal planes ratio.

The CNF growth method based on hydrocarbon decomposition allows the modification of CNF properties, making it possible to adjust support characteristics in function of the desired application. The aim of this work was to study the effect of the characteristics of fishbone type CNFs, obtained varying their growth conditions, as Pt support to clarify which properties are preferable in terms of ORR activity. Fishbone CNFs have shown intermediate characteristics between parallel and platelet types, performing higher catalytic activity than the parallel and better durability than the platelet forms [33].

2 Experimental

2.1. Carbon nanofiber and Pt/CNF synthesis

Carbon nanofibers (CNFs) were grown by methane decomposition over a catalyst based on nickel (Ni:Cu:Al₂O₃), prepared by a co-precipitation method, as described elsewhere [36]. In a previous work [37], the arrangement of the graphenes, which mainly depend on the catalyst growth, was observed to correspond to fishbone CNFs. A fixed bed reactor was used, in

which the reaction took place for ten hours, an appropriate duration to obtain high carbon content (85-95 wt.%) at constant deposition rate and without any observed deactivation, leading to a rather homogeneous distribution of nanofibers. Synthesis conditions were adjusted, according to a previous work [38], to achieve either a high surface area, by lowering reaction temperature, or high crystalline degree, by increasing reaction temperature. Samples are labeled as CNF followed by the synthesis temperature in Celsius degrees.

The synthesis and deposition of platinum nanoparticles was carried out by the microemulsion method [39], using a commercial surfactant (Brij[®]30, Sigma Aldrich), n-heptane as the non-polar phase and 2-propanol as co-surfactant. Briefly, the surfactant and n-heptane were mixed and stirred. The platinum precursor (H_2PtCl_6 , Sigma Aldrich) dissolved in aqueous solution (0.008 M) was then dropwise added. The quantity of surfactant was 16.5% in volume whereas the ratio of water to surfactant was 33. Subsequently, 2-propanol was added until an optically transparent mixture was observed, indicating the formation of the microemulsion. After 4 hours of stirring, the reducing agent (NaBH_4 , Sigma Aldrich) was slowly added in 0.1 M aqueous solution to the microemulsion under continuous stirring. The suspension was stirred overnight and then it was slowly added to a suspension of carbon in ethanol under sonication and left under continuous stirring for 16 hours. The quantities were adjusted for a Pt loading of 40wt%. The catalyst was then thoroughly washed with ethanol and water and finally dried overnight at 70°C.

2.2. Characterization techniques

The carbon nanofibers and the supported platinum catalysts were characterized by X-ray diffraction (XRD), nitrogen physisorption, energy dispersive X-ray spectrometry coupled to a scanning electron microscope (SEM-EDX) and high resolution transmission electron microscopy (HRTEM).

The crystallinity of CNFs as well as platinum crystallites was studied by X-Ray Diffraction. XRD patterns were performed using a Philips X-pert 3710 X-ray (supports) or a Bruker AXS D8 Advance diffractometer (catalysts), using Cu-K α radiation. Crystallite sizes were calculated from the Scherrer's equation on the (0 0 2) peak for carbon and (2 2 0) peak for platinum.

Electrical conductivity measurements were performed pressing the carbonaceous powder from 0.6 MPa up to 9.3 MPa as described elsewhere [40]. The electrical resistance was measured applying electrical currents up to 0.02 A. The height of the cylinder in which the powder is introduced and pressed was determined with a digital micrometer Mitutoyo with an accuracy of ± 0.02 mm.

Textural properties of carbon supports such as specific surface area, pore volume and microporosity were calculated from nitrogen adsorption-desorption isotherms, measured at -196 °C using a Micromeritics ASAP 2020. Total surface area and pore volume were determined using the Brunauer-Emmet-Teller (BET) equation and the single point method, respectively. Microporosity was determined from *t*-plot method.

Energy dispersive X-ray (EDX) analyses were performed to quantify the metal loading in the Pt/CNF electrocatalysts with an EDX analyzer Röntec XFlash Si(Li) coupled to a Hitachi S-3400 N scanning electron microscope (SEM).

High-resolution transmission electron microscope (HRTEM) micrographs for the catalyst samples were obtained using a JEOL-2000 FXII microscope at 200 kV and a spatial resolution of 0.28 nm. To obtain the micrographs, the catalyst samples were finely grinded and ultrasonically dispersed in ethanol. A drop of the resultant dispersion was deposited and dried onto a standard copper grid coated with Lacey carbon.

2.3. Electrochemical studies

The electrodes were prepared according to a procedure described in a previous work [41], consisting of carbon cloth backing, gas diffusion layer and the catalytic layer under study. To reduce the flooding effects in the sulphuric acid half-cell, a hydrophobic backing layer was used (LT 1200W ELAT, E-TEK). The catalytic layer was composed of 33 wt% Nafion[®] ionomer and 67 wt% catalyst, maintaining a Pt loading of ca. 0.4 mg cm⁻².

The electrochemical tests were carried out both in half-cell and single cell to assess the catalysts for the ORR and evaluate their performance as cathodes in DMFCs.

Half-cell tests were carried out in a conventional thermostated three-electrode cell consisting on the gas diffusion electrode to be tested (working electrode), a reference electrode (SCE, Hg/Hg₂Cl₂) and a platinum grid as counter electrode. The electrode area was 0.5 cm², and a 0.5M H₂SO₄ aqueous solution was employed as electrolyte. Gas (nitrogen or oxygen) was fed to the electrode backing layer during the tests. An Autolab Metrohm potentiationstat/galvanostat was used to perform the measurements.

The membrane electrode assemblies (MEAs) for single cell studies were prepared by hot-bonding the electrodes on either side of a pretreated Nafion[®]-115 membrane at 130°C. The cathode consisted of the catalyst under study pasted on the same backing layer as the used in the preparation for half-cell studies with a Pt loading of ca. 1.0 mg/cm². The anode consisted of a commercial PtRu black (1:1 at., Johnson Matthey) pasted on a backing layer (HT ELAT, E-TEK) and with a Nafion[®] content of 15wt%. The Pt loading was kept to ca. 1.0 mg/cm².

Single cell tests were performed in a fuel cell test fixture of 5 cm² active area. This latter was connected to a test station including an HP6060B electronic load or to an AUTOLAB Metrohm Potentiostat/Galvanostat equipped with an FRA.

For single cell polarization experiments, aqueous methanol (2 M) was fed to the anode chamber of the DMFC through a peristaltic pump; dry oxygen was fed to the cathode.

Atmospheric pressure in the anode and cathode compartments was used in the experiments. Reactant flow rates were 3 and 100 cm³/min for the methanol/water mixture and oxygen stream, respectively. Single cell performances were investigated by steady-state galvanostatic polarization measurements.

3 Results

3.1. Physico-chemical characterization of CNFs and Pt/CNF

The physico-chemical properties of CNFs were evaluated to investigate their influence on the catalytic activity when used as support of electrocatalysts for ORR. The X-Ray diffraction patterns of CNFs are shown in [figure 1](#). The peak at a diffraction angle of 26.2° corresponds with graphite, whereas the rest of the peaks correspond to Ni (44°, 51.5° and 76°) or even NiO (43°). The latter peaks correspond with the presence of the growth catalyst in the carbon matrix, which remains as metallic Ni and a low content of NiO. We have preferred not to purify extensively these supports since Ni is often used as promoter of Pt for the ORR [[42-44](#)]. Moreover, the Ni content is very low in these samples.

The graphite structure of these carbon nanofibers is turbostratic graphite, with spaces between graphenes (d_{002}) from 0.337 nm to 0.342 nm, as it is summarized in [table 1](#), slightly higher than the value of a well-crystallized graphite (0.334 nm). From the width of the peaks, the crystal size along the *c* axis were calculated (L_c), using the Scherrer's equation, ranging from 6.4 nm to 10.2 nm, indicating that CNFs consist of mutually disoriented domains with the graphite-like structure. As expected, an increase of synthesis temperature leads to an increase of crystalline degree, as confirmed by the higher values of L_c and slightly lower values of d_{002} .

One important property influenced by carbon graphitization degree is the electronic conductivity. [Figure 2](#) shows the typical dependence of electronic conductivity as a function

of applied pressure, in a logarithmic scale. In the whole range of pressures, a higher graphitization degree implies a higher electronic conductivity, although a contribution of fiber microscopic morphology cannot be neglected, since the average number of contacts between neighbor nanofibers influences the measured conductivity too. As a result of these phenomena, the electrical conductivity of CNF 700 is substantially higher than that of CNF 600 and CNF 550. In a fuel cell, the electrical resistance of the catalyst support contributes to the overall ohmic loss, which is one of the contributors of the performance loss, especially at high current demand.

The nitrogen adsorption isotherms obtained from the supports are shown in [figure 3](#). Carbon nanofibers present a type IV isotherm typical of mesoporous materials, with hysteresis in the relative pressure range of 0.6-1.0. The low adsorption capacity at relative pressure near zero indicates a rather low content in micropores, which is the result of their fibrous structure in which the pores are formed by the space between nanofibers. In principle, a low content of micropores favors the access of reactants to the active phase and increases the average number of three-phase boundary reactive sites at the catalytic layer.

The data on BET surface area, pore volume and BJH average pore size of the CNFs are summarized in [table 1](#). The surface area ranges from 87 m²/g to 174 m²/g, decreasing with increasing synthesis temperature. The same trend is observed in pore volume, ranging from 0.30 cm³/g to 0.58 cm³/g. Textural properties may influence the active phase dispersion on the support apart from the diffusive properties of the catalytic layer during fuel cell operation.

The electrocatalysts derived from Pt deposition onto CNFs were analyzed by SEM-EDX to determine the Pt concentration. The data corresponding to Pt/CNF catalysts is summarized in [table 2](#), in addition to the catalyst supported on a commercial carbon black (Pt/Vulcan), obtained following the same microemulsion methodology. The Pt concentration differs among supports presumably because of their different textural properties and surface

structure. Generally, for CNFs, the higher the surface area, the higher the platinum concentration, from 22wt% to 27wt%. Yet, the catalyst supported on the commercial carbon black, Vulcan XC-72R (BET surface area: 250 m²/g), presents a lower Pt loading of 16wt%, which could be ascribed to the different surface structure in comparison to CNFs, where the edges of graphenes are available.

Figure 4 shows the XRD patterns obtained from the electrocatalysts. The Pt crystallite size values calculated from XRD patterns are between 3.0 and 4.2 nm (table 2), with no direct correlation with support characteristics. This is a consequence of synthesizing the metal nanoparticles before depositing them onto the supports.

3.2. Activity towards oxygen reduction. Half cell studies

Figure 5 represents the catalytic activity for oxygen reduction in half-cell at 30°C in 0.5M H₂SO₄, with pure O₂ feed. Among the CNF-supported catalysts, Pt/CNF 700 showed the best performance in the activation-controlled region, this is, the CNF with the best crystalline characteristics, despite its worse textural properties. The potentials at a current density of 1 A/g_{Pt} were 0.82 V, 0.86 V, 0.89 V and 0.90 V vs. RHE for the catalysts in the order Pt/CNF 550, Pt/CNF 600, Pt/CNF 700 and Pt/Vulcan. The Vulcan- and CNF 700-based catalysts show similar performance in the activation region. Yet, it is pointed out that the Pt concentration on Vulcan (16 wt.%) is lower than on CNF 700 (22 wt.%). As a general rule, when the Pt concentration on the support is lower, the Pt catalyst is better utilised [2]. But a larger Pt concentration at similar catalyst utilization allows to achieve higher performance targets. In the present case, a similar performance, in terms of mass activity, is obtained in the activation region for Vulcan- and CNF 700-based catalysts despite the fact that the latter contains a larger Pt concentration. The Tafel slope for Pt/CNF 550 (-84 mV/dec) considerably differs from those recorded for the other catalysts (-65 mV/dec) indicating a deviation from

the Temkin adsorption condition (-60 mV/dec) towards a Langmuir-type adsorption (-120 mV/dec). This reveals a lower adsorption strength between Pt and oxygen-type adsorbate for the Pt/CNF 550 [23, 45]. It seems that despite their worse textural properties in comparison with the other two CNFs, the sample CNF 700 with improved crystalline structure is the best choice in terms of ORR activity in the activation controlled region ($< 100 \text{ A/g}_{\text{Pt}}$). Actually the same trend is observed among CNF 600 and CNF 550, the first presenting a higher performance than the latter. However, in the high current density region ($> 100 \text{ A/g}_{\text{Pt}}$), it is noticeable that Pt/CNF 600 presents a lower overpotential than Pt/CNF 700, which could be attributed to the differences in porosity mentioned in the previous section and could become more important when the diffusion process is rate determining. In this regard, the high porosity of Vulcan favours mass transport at high current densities. Yet, this region is of less technical interest during operation of the catalyst in DMFCs especially in terms of voltage efficiency.

These differences in performance are mainly ascribed to differences in the charge transfer resistance, as can be observed in the Nyquist plot of figure 6. The electrochemical impedance was measured applying 0.8 V vs. RHE, potential amplitude of 10 mV, frequencies between 0.1 Hz and 10000 Hz and feeding the electrode with pure oxygen. At low frequencies, the real impedance values are ca. 60 ohm cm^2 , 20 ohm cm^2 and 11 ohm cm^2 for Pt/CNF 550, Pt/CNF 600 and Pt/CNF 700 respectively, in contrast with Pt/Vulcan catalyst with a resistance of ca. 7 ohm cm^2 .

A plausible explanation of the differences found among samples is the different values of electrochemical surface area (ECSA). Figure 7 shows the cyclic voltammograms obtained in $0.5 \text{ H}_2\text{SO}_4$ at 20 mV/s under inert gas (N_2) feed. ECSAs were determined by integration of the CV profiles in the hydrogen adsorption region, considering $210 \mu\text{C/cm}^2$, after correction for double layer capacitance. The samples Pt/CNF 550, Pt/CNF 600 and Pt/CNF 700

presented ECSAs of $3.6 \text{ m}^2/\text{g}_{\text{Pt}}$, $12.1 \text{ m}^2/\text{g}_{\text{Pt}}$ and $20.7 \text{ m}^2/\text{g}_{\text{Pt}}$, which explain the differences in electrochemical activity in ORR. In comparison to Pt/Vulcan, with a ECSA of $22.8 \text{ m}^2/\text{g}_{\text{Pt}}$, only Pt/CNF 700 presents a similar value. Notably, a similar ECSA value in the presence of higher Pt concentration on the support indicates a larger Pt utilization in the Pt/CNF 700.

HRTEM micrographs obtained for Pt/CNF 700 and Pt/Vulcan, in addition to the Pt particle size histogram, can be observed in [figures 8\(a\)](#) and [8\(b\)](#) respectively. Well-dispersed Pt particles with sizes between 2.0 nm and 3.0 were observed for Pt/CNF 700 and between 2.0 nm and 3.5 nm for Pt/Vulcan.

3.3. Single cell characterization

Direct methanol single cell tests were carried out testing the electrocatalysts at the cathode, feeding $3 \text{ cm}^3/\text{min}$ 2 M CH_3OH at the anode and $100 \text{ cm}^3/\text{min}$ of dry O_2 at the cathode. Results are in agreement with the half-cell studies already discussed. This indicates that there is no preferential effect of methanol poisoning at the various cathode catalysts. The Pt/CNF 700 catalyst presented the highest performance at low temperature (30°C) among CNF-supported catalysts, with a similar behavior to the CB-supported one as shown in [figure 9](#). Slight differences were found between both curves, at low current density Pt/CNF 700 performs a little better than Vulcan. Among Pt/CNF 550 and Pt/CNF 600, the best performance at high current densities is shown by Pt/CNF 600, presumably because of the enhanced porosity as discussed in the previous section. Electrochemical impedance spectroscopy was also studied for the single cell, at 0.3 V and 30°C , in the same conditions as polarization curves. The Nyquist plots are represented in [figure 10](#). Pt/CNF 700 and Pt/Vulcan show comparable polarization resistances which are significantly better than Pt/CNF 550 and Pt/CNF 600 indicating a lower activation control for oxygen reduction for the first two catalysts under DMFC operation.

4 Conclusions

The influence of carbon nanofiber properties on oxygen reduction activity has been evaluated by supporting platinum on this type of carbonaceous materials. The CNF characteristics were modified by varying synthesis temperature, favoring either textural properties, such as specific surface area or porosity, or graphitization degree, which in turn enhances the electronic conductivity of the support. Platinum was deposited on CNFs by a microemulsion method and the activity towards the oxygen reduction reaction was analyzed in half cell and direct methanol single cell separately, following different techniques. As a first approach, it seems that using highly graphitic carbon nanofibers represents an advantage in terms of catalytic activity, despite its lower values of surface area and pore volume. For the most performing carbon nanofiber, a similar performance with respect to the state of the art carbon black is achieved despite the larger Pt concentration on the support. Further studies will enable us to evaluate the resistance to degradation mechanism which is another important issue concerning the fuel cell electrocatalysts.

Acknowledgments

The authors wish to thank FEDER and the Spanish MICINN for financial support to project MAT2008-06631-C03-01. D. Sebastián also acknowledges CSIC for his I3P predoctoral grant (Ref. I3PPRE_06_00473).

References

- [1] Gasteiger HA, Kocha SS, Sompalli B, Wagner FT. Activity benchmarks and requirements for Pt, Pt-alloy, and non-Pt oxygen reduction catalysts for PEMFCs. *Appl Catal B* 2005;56:9-35.
- [2] Aricò AS, Srinivasan S, Antonucci V. DMFCs: From Fundamental Aspects to Technology Development. *Fuel Cells* 2001;1:133-61.
- [3] Borup R, Meyers J, Pivovar B, Kim YS, Mukundan R, Garland N, et al. Scientific aspects of polymer electrolyte fuel cell durability and degradation. *Chemical Reviews* 2007;107:3904-51.
- [4] Basri S, Kamarudin SK, Daud WRW, Yaakub Z. Nanocatalyst for direct methanol fuel cell (DMFC). *Int J Hydrogen Energy* 2010;35:7957-70.
- [5] Liu P, Yin G-P, Cai K-D. Investigation on cathode degradation of direct methanol fuel cell. *Electrochim Acta* 2009;54:6178-83.
- [6] Antolini E, Salgado JRC, Santos LGRA, Garcia G, Ticianelli EA, Pastor E, Gonzalez ER. Carbon supported Pt-Cr alloys as oxygen-reduction catalysts for direct methanol fuel cells. *J Appl Electrochem* 2006;36:355-62.
- [7] Kadirgan F, Beyhan S, Atilan T. Preparation and characterization of nano-sized Pt-Pd/C catalysts and comparison of their electro-activity toward methanol and ethanol oxidation. *Int J Hydrogen Energy* 2009;34:4312-20.
- [8] Coutanceau C, Brimaud S, Lamy C, Léger J-M, Dubau L, Rousseau S, Vigier F. Review of different methods for developing nanoelectrocatalysts for the oxidation of organic compounds. *Electrochim Acta* 2008;53:6865-80.
- [9] Min M-K, Cho J, Cho K, Kim H. Particle size and alloying effects of Pt-based alloy catalysts for fuel cell applications. *Electrochim Acta* 2000;45:4211-17.

- [10] Li W, Xin Q, Yan Y. Nanostructured Pt-Fe/C cathode catalysts for direct methanol fuel cell: The effect of catalyst composition. *Int J Hydrogen Energy* 2010;35:2530-38.
- [11] Tsiouvaras N, Martínez-Huerta MV, Moliner R, Lázaro MJ, Rodríguez JL, Pastor E, Peña MA, Fierro JLG. CO tolerant PtRu-MoO_x nanoparticles supported on carbon nanofibers for direct methanol fuel cells. *J Power Sources* 2009;186:299-304.
- [12] Calvillo L, Lázaro MJ, García-Bordejé E, Moliner R, Cabot PL, Esparbé I, Pastor E, Quintana JJ. Platinum supported on functionalized ordered mesoporous carbon as electrocatalyst for direct methanol fuel cells. *J Power Sources* 2007;169:59-64.
- [13] Di Noto V, Negro E, Gliubizzi R, Lavina S, Pace G, Gross S, Maccato C. A Pt-Fe carbon nitride nano-electrocatalyst for polymer electrolyte membrane fuel cells and direct-methanol fuel cells: Synthesis, characterization, and electrochemical studies. *Advanced Functional Materials* 2007;17:3626-38.
- [14] Negro E, Di Noto V. Polymer electrolyte fuel cells based on bimetallic carbon nitride electrocatalysts. *J Power Sources* 2008;178:634-41.
- [15] Di Noto V, Negro E. Synthesis, characterization and electrochemical performance of tri-metal Pt-free carbon nitride electrocatalysts for the oxygen reduction reaction. *Electrochim Acta* 2010;55:1407-18.
- [16] Mirabile Gattia D, Antisari MV, Giorgi L, Marazzi R, Piscopiello E, Montone A, Bellitto S, Licocchia S, Traversa E. Study of different nanostructured carbon supports for fuel cell catalysts. *J Power Sources* 2009;194:243-51.
- [17] Arbizzani C, Beninati S, Soavi F, Varzi A, Mastragostino M. Supported PtRu on mesoporous carbons for direct methanol fuel cells. *J Power Sources* 2008;185:615-20.
- [18] Niu JJ, Wang JN. Activated carbon nanotubes-supported catalyst in fuel cells. *Electrochim Acta* 2008;53:8058-63.

- [19] Baglio V, Di Blasi A, D'Urso C, Antonucci V, Aricò AS, Ornelas R, Morales-Acosta D, Ledesma-Garcia J, Godinez LA, Arriaga LG, Alvarez-Contreras L. Development of Pt and Pt-Fe catalysts supported on multiwalled carbon nanotubes for oxygen reduction in direct methanol fuel cells. *J Electrochem Soc* 2008;155:B829-33.
- [20] Antolini E. Carbon supports for low-temperature fuel cell catalysts. *Appl Catal B* 2009;88:1-24.
- [21] Dicks AL. The role of carbon in fuel cells. *J Power Sources* 2006;156:128-41.
- [22] Siracusano S, Baglio V, D'Urso C, Antonucci V, Aricò AS. Preparation and characterization of titanium suboxides as conductive supports of IrO₂ electrocatalysts for application in SPE electrolyzers. *Electrochim Acta* 2009;54:6292-99.
- [23] Aricò AS, Stassi A, Modica E, Ornelas R, Gatto I, Passalacqua E, Antonucci V. Performance and degradation of high temperature polymer electrolyte fuel cell catalysts. *J Power Sources* 2008;178:525-36.
- [24] Serp P, Corrias M, Kalck P. Carbon nanotubes and nanofibers in catalysis. *Appl Catal A* 2003;253:337-58.
- [25] Bessel CA, Laubernds K, Rodriguez NM, Baker RTK. Graphite nanofibers as an electrode for fuel cell applications. *J Phys Chem B* 2001;105:1115-18.
- [26] Steigerwalt ES, Deluga GA, Cliffel DE, Lukehart CM. A Pt-Ru/graphitic carbon nanofiber nanocomposite exhibiting high relative performance as a direct-methanol fuel cell anode catalyst. *J Phys Chem B* 2001;105:8097-101.
- [27] Steigerwalt ES, Deluga GA, Lukehart CM. Pt-Ru/carbon fiber nanocomposites: Synthesis, characterization, and performance as anode catalysts of direct methanol fuel cells. A search for exceptional performance *J Phys Chem B* 2002;106:760-66.

- [28] Tang H, Chen J, Nie L, Liu D, Deng W, Kuang Y, Yao S. High dispersion and electrocatalytic properties of platinum nanoparticles on graphitic carbon nanofibers (GCNFs). *J Colloid Interface Sci* 2004;269:26-31.
- [29] Guo J, Sun G, Wang Q, Wang G, Zhou Z, Tang S, Jiang L, Zhou B, Xin Q. Carbon nanofibers supported Pt-Ru electrocatalysts for direct methanol fuel cells. *Carbon* 2006;44:152-57.
- [30] Park S-J, Park J-M, Seo M-K. Electrocatalytic properties of graphite nanofibers-supported platinum catalysts for direct methanol fuel cells. *J Colloid Interface Sci* 2009;337:300-3.
- [31] Ismagilov ZR, Kerzhentsev MA, Shikina NV, Lisitsyn AS, Okhlopkova LB, Barnakov ChN, Sakashita M, Iijima T, Tadokoro K. Development of active catalysts for low Pt loading cathodes of PEMFC by surface tailoring of nanocarbon materials. *Catal Today* 2005;102-103:58-66.
- [32] Yang W, Yang S, Guo J, Sun G, Xin Q. Comparison of CNF and XC-72 carbon supported palladium electrocatalysts for magnesium air fuel cell. *Carbon* 2007;45:397-401.
- [33] Zheng JS, Zhang XS, Li P, Zhu J, Zhou XG, Yuan WK. Effect of carbon nanofiber microstructure on oxygen reduction activity of supported palladium electrocatalyst. *Electrochem Commun* 2007;9:895-900.
- [34] Zheng JS, Wang XZ, Qiao JL, Yang DJ, Li B, Li P, Iv H, Ma JX. Ir-V nanoparticles supported on microstructure controlled carbon nanofibers as electrocatalyst for oxygen reduction reaction. *Electrochem Commun* 2010;12:27-31.
- [35] Zheng JS, Zhang XS, Li P, Zhou XG, Yuan WK. Microstructure effect of carbon nanofiber on electrocatalytic oxygen reduction reaction. *Catal Today* 2008;131:270-77.

- [36] Suelves I, Lázaro MJ, Moliner R, Echevoyen Y, Palacios JM. Characterization of NiAl and NiCuAl catalysts prepared by different methods for hydrogen production by thermo catalytic decomposition of methane. *Catal Today* 2006;116:271-80.
- [37] Echevoyen Y, Suelves I, Lázaro MJ, Moliner R, Palacios JM, Müller JO, Su D, Schlögl R. Characterization of carbon nanofibers grown over Ni and Ni-Cu catalysts. *J Nanosci Nanotechnol* 2009;9:4170-79.
- [38] Lázaro MJ, Sebastián D, Suelves I, Moliner R. Carbon nanofiber growth optimization for their use as electrocatalyst support in proton exchange membrane (PEM) fuel cells. *J Nanosci Nanotechnol* 2009;9:4353-59.
- [39] Eriksson S, Nylén U, Rojas S, Boutonnet M. Preparation of catalysts from microemulsions and their applications in heterogeneous catalysis. *Appl Catal A* 2004;265:207-19.
- [40] Celzard A, Marêché JF, Payot F, Furdin G. Electrical conductivity of carbonaceous powders. *Carbon* 2002;40:2801-15.
- [41] Baglio V, Di Blasi A, Aricò AS, Antonucci V, Antonucci PL, Nannetti F, Tricoli V. Investigation of the electrochemical behaviour in DMFCs of chabazite and clinoptilolite-based composite membranes. *Electrochim Acta* 2005;50:5181-88.
- [42] Zignani SC, Antolini E, Gonzalez ER. Stability of Pt-Ni/C (1:1) and Pt/C electrocatalysts as cathode materials for polymer electrolyte fuel cells: Effect of ageing tests. *J Power Sources* 2009;191:344-50.
- [43] Yang H, Coutanceau C, Léger J-M, Alonso-Vante N, Lamy C. Methanol tolerant oxygen reduction on carbon-supported Pt-Ni alloy nanoparticles. *J Electroanal Chem* 2005;576:305-13.

- [44] Di Noto V, Negro E. Pt-Fe and Pt-Ni carbon nitride-based 'core-shell' ORR electrocatalysts for polymer electrolyte membrane fuel cells. *Fuel Cells* 2010,10:234-44.
- [45] Aricò AS, Antonucci V, Alderucci V, Modica E, Giordano N. A.c.-impedance spectroscopy study of oxygen reduction at Nafion® coated gas-diffusion electrodes in sulphuric acid: Teflon loading and methanol cross-over effects. *J Appl Electrochem* 1993;23:1107-16.

Figure captions

Figure 1. XRD patterns of as-grown CNFs.

Figure 2. Electronic conductivity of CNFs as a function of applied pressure over the powder.

Figure 3. Nitrogen physisorption isotherms for the as-grown CNFs.

Figure 4. XRD patterns of the electrocatalysts Pt/CNF in comparison to the Pt/Vulcan.

Figure 5. Effect of the support on the oxygen reduction behavior. 0.5M H₂SO₄. Pure oxygen. 25 °C.

Figure 6. Nyquist plot for the electrocatalysts. 0.5M H₂SO₄. Pure oxygen. 0.8 V vs. RHE. 25 °C.

Figure 7. Cyclic voltammograms for the electrocatalysts. 0.5M H₂SO₄. 20 mV/s. 25 °C.

Figure 8. HRTEM images obtained for (a) Pt/CNF 700; (b) Pt/Vulcan.

Figure 9. (a) Polarization curves in direct methanol single cell and (b) power density curves. 30 °C. 2M CH₃OH. Pure oxygen.

Figure 10. Electrochemical impedance spectra obtained in single cell. 0.3 V. 30 °C.

Table 1. Supports properties

Sample	d_{002} (nm)	L_c (nm)	S_{BET} (m ² /g)	V_{pore} (cm ³ /g)	Pore size (nm)
CNF 550	0.340	6.4	173.9	0.54	6.3
CNF 600	0.339	7.8	142.8	0.58	5.7
CNF 700	0.337	10.2	86.8	0.30	5.8

Table 2. Electrocatalysts properties

Sample	Pt concentration (wt%)	Pt size XRD (nm)
Pt/CNF 550	27 ± 2	3.0
Pt/CNF 600	24 ± 4	4.2
Pt/CNF 700	22 ± 1	3.5
Pt/CB Vulcan	16 ± 1	3.4

Figure 1.

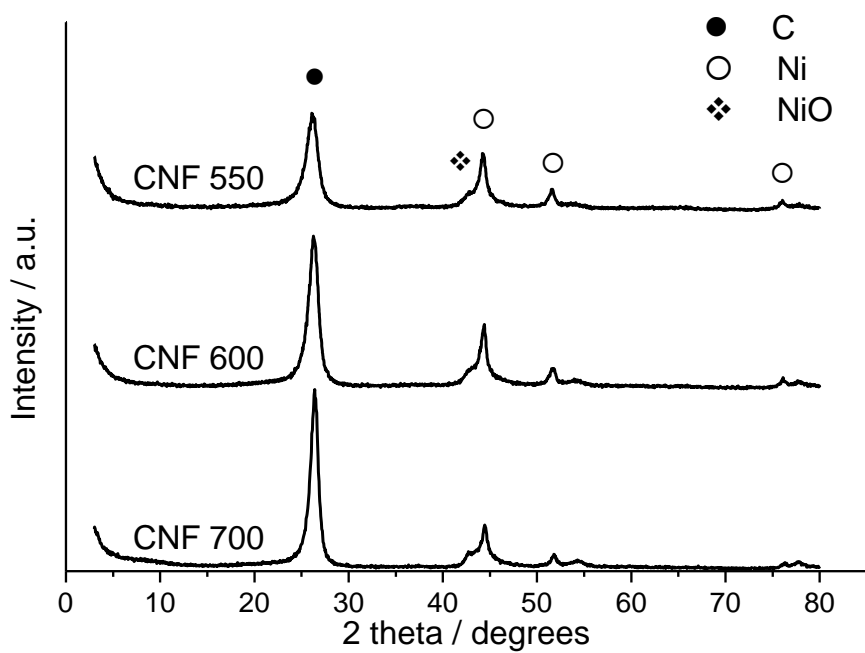


Figure 2.

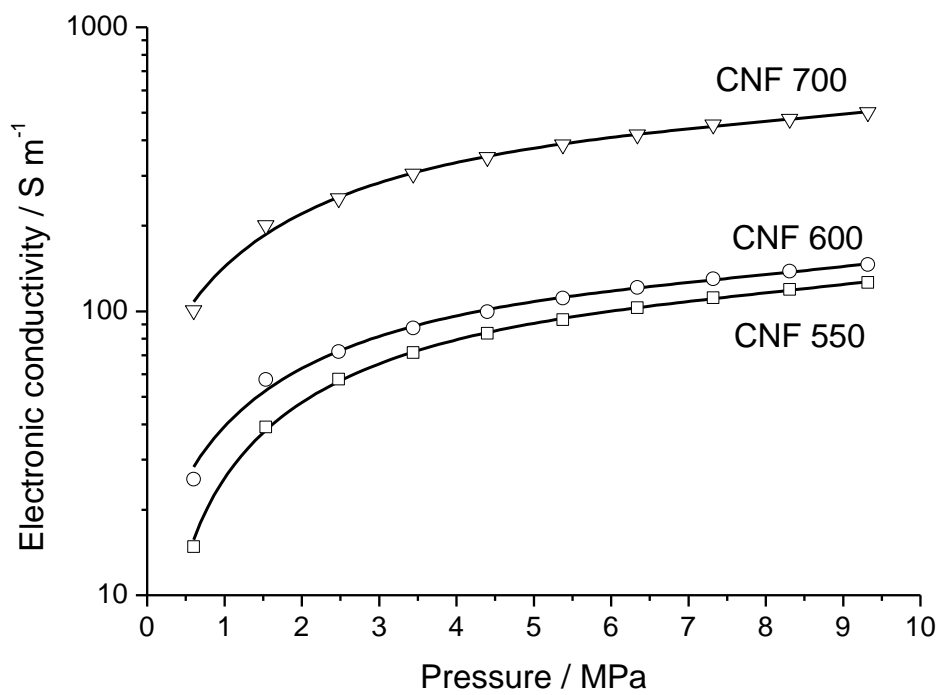


Figure 3.

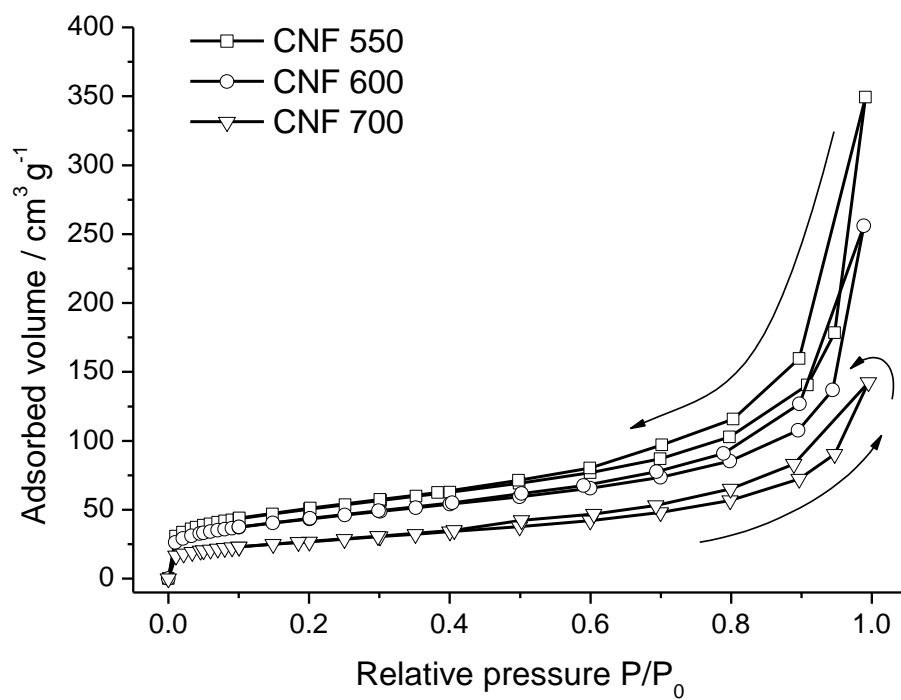


Figure 4.

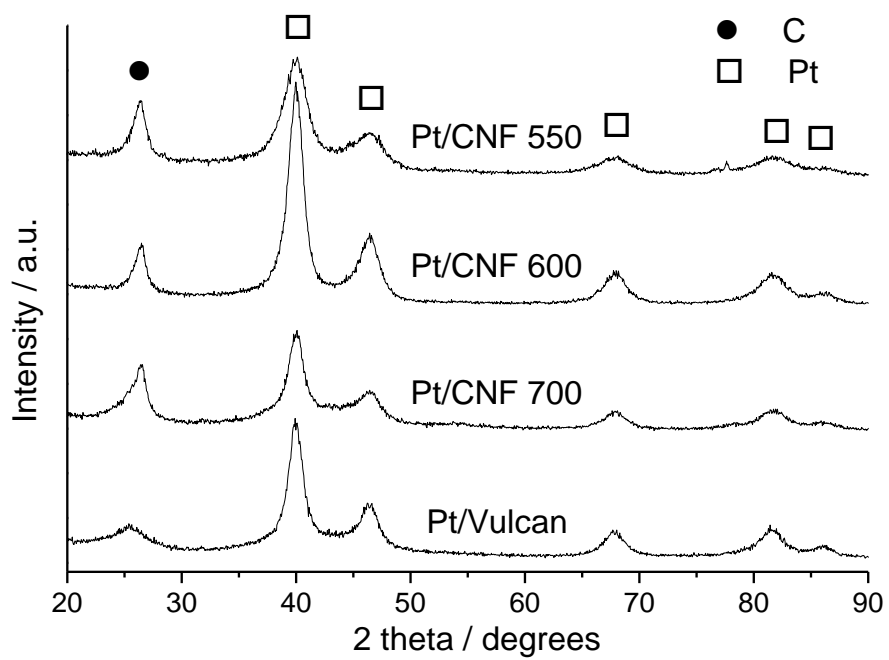


Figure 5.

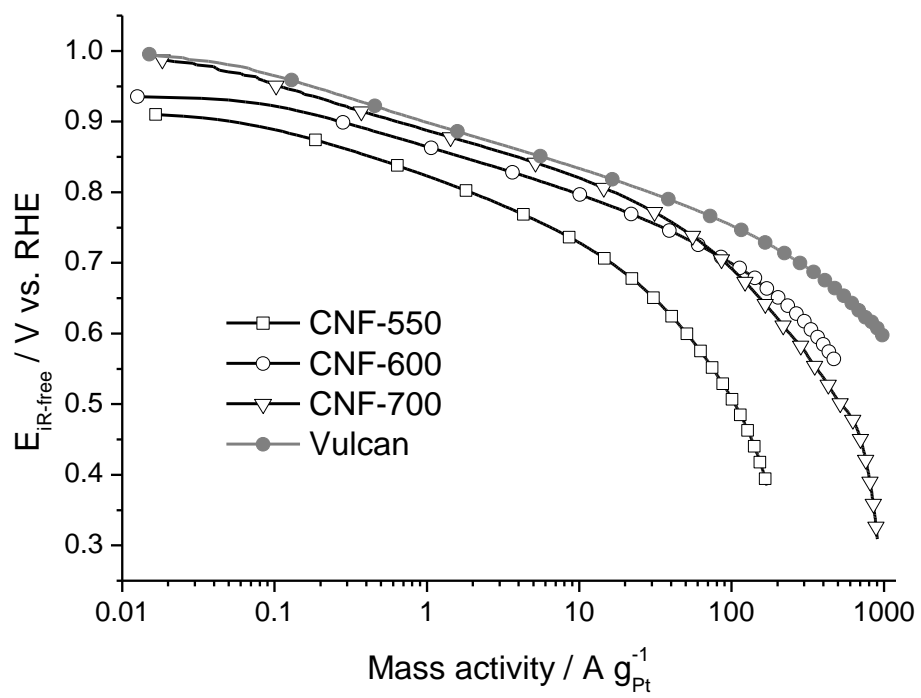


Figure 6.

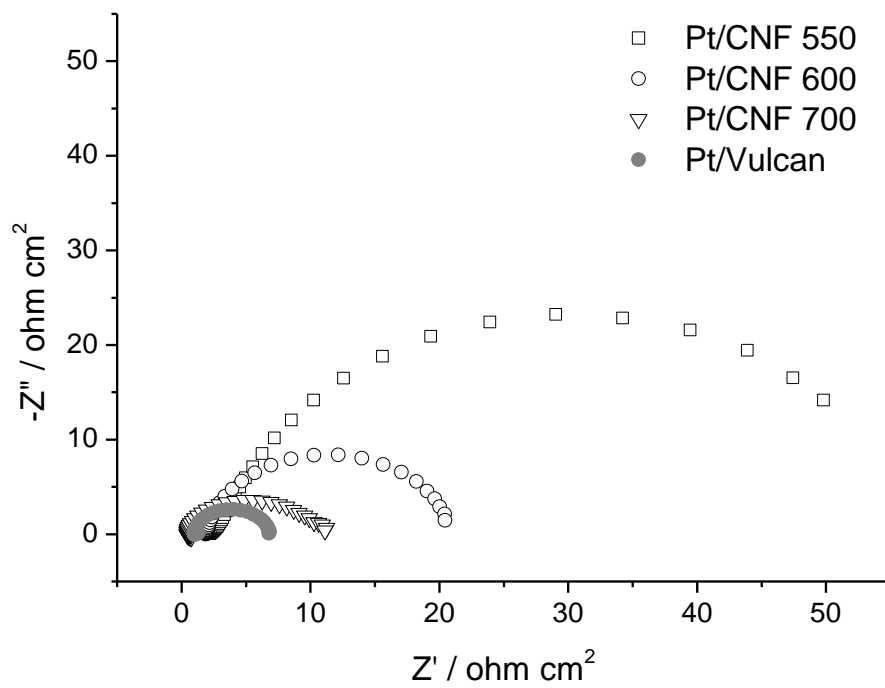


Figure 7.

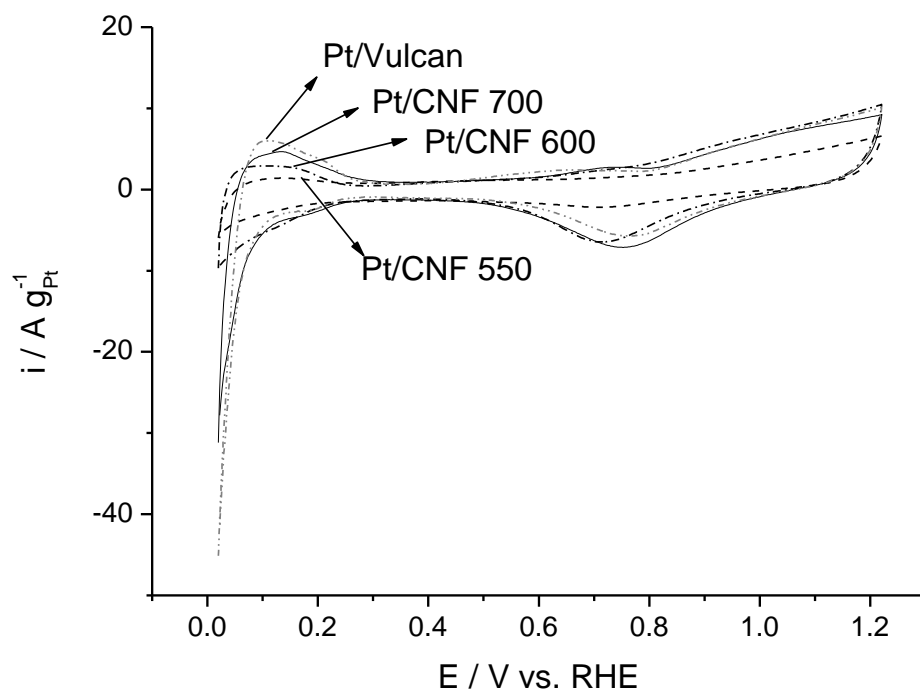


Figure 8.

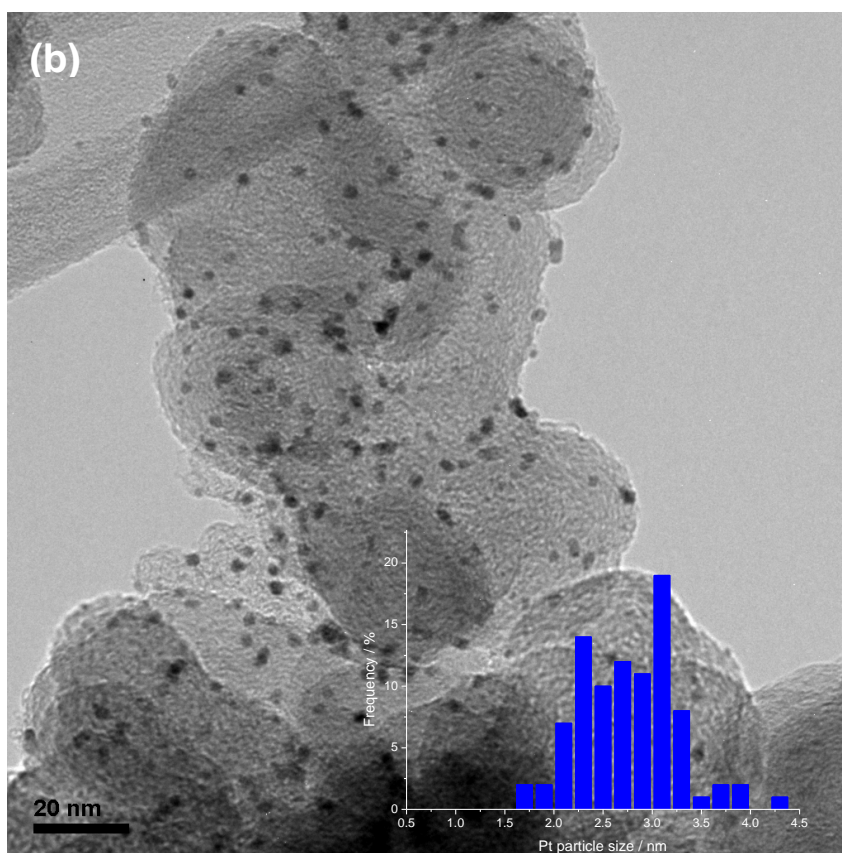
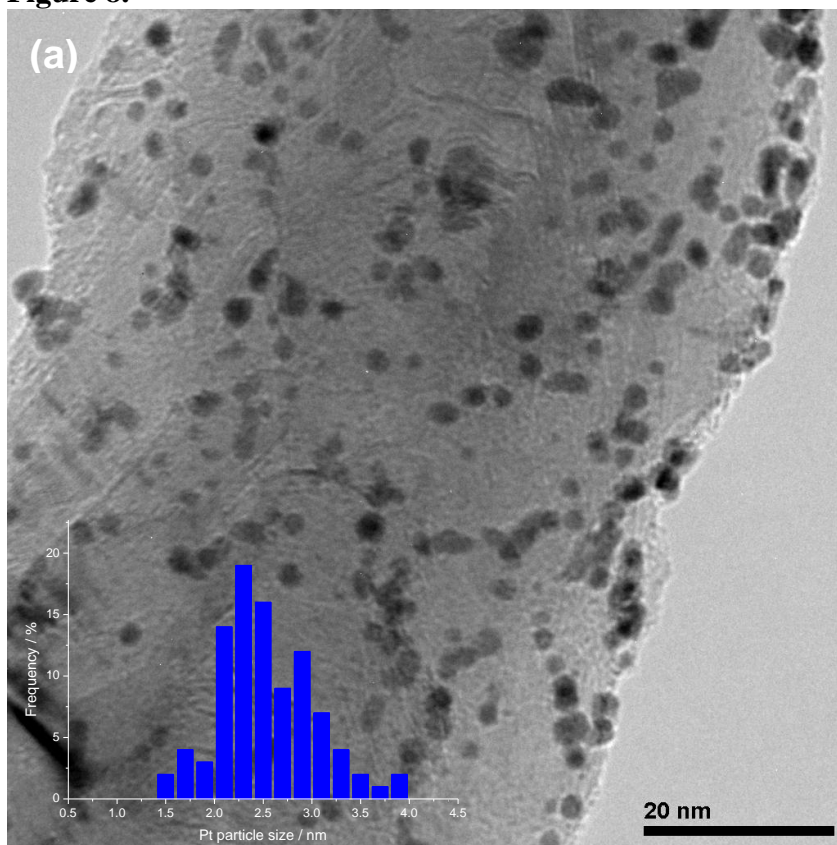
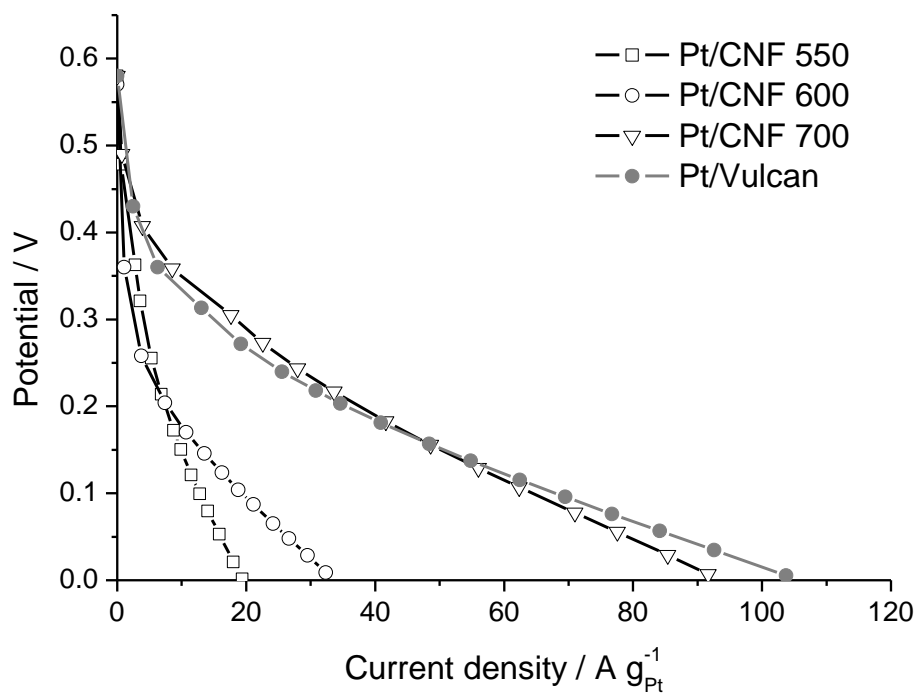


Figure 9.

(a)



(b)

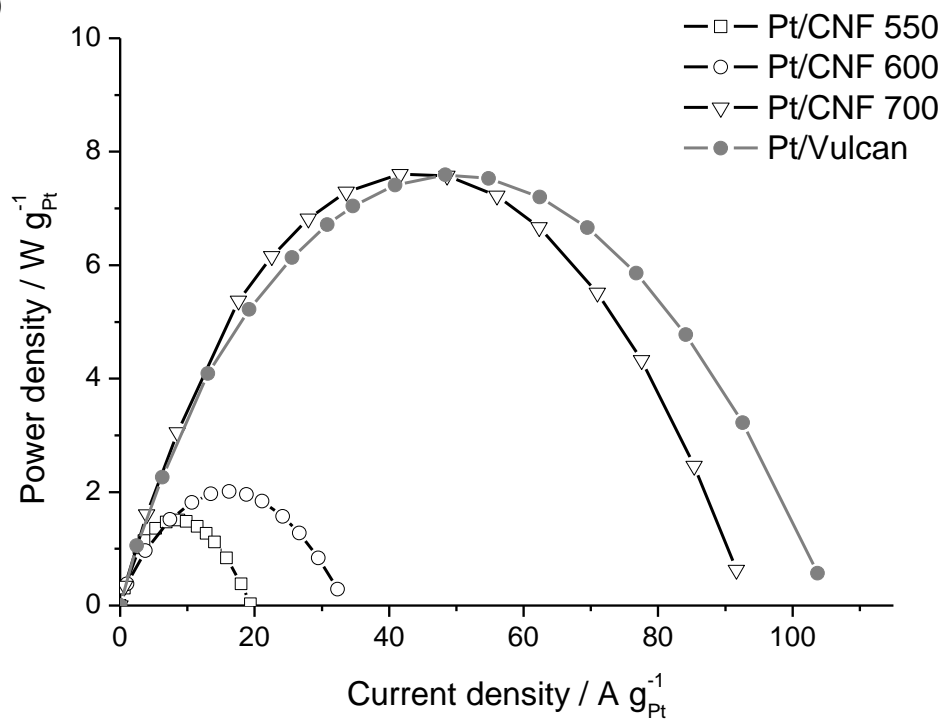


Figure 10.

