



Universidad
Zaragoza

Proyecto Fin de Carrera

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES HÍBRIDOS BASADOS EN BIONANOFIBRAS DE CARBONO RECUBIERTAS DE SULFURO DE MOLIBDENO

Autor/es

Elba Ochoa Bernad

Ponente: Javier Herguido Huerta

Director: Isabel Suelves Laiglesia

Codirector: José Luis Pinilla Ibarz

Escuela de Ingeniería y Arquitectura

Año 2013

AGRADECIMIENTOS

A lo largo de mi vida he oído muchas veces que es de bien nacidos ser agradecido, por eso no quiero olvidar a las personas que han contribuido, en mayor o menor medida, a la realización de este proyecto y a mi desarrollo personal.

En primer lugar a los doctores Isabel Suelves y José Luis Pinilla, gracias por la darme la oportunidad de realizar mi proyecto fin de carrera, porque sin ellos no estaría escribiendo estas palabras. Mil gracias por enseñarme y compartir vuestros conocimientos conmigo.

Mis más sentidos agradecimientos a los doctores Rafael Moliner y M^ª Jesús Lázaro, por permitirme acabar mis estudios en las instalaciones del Instituto de Carboquímica. Además de acogerme y hacerme sentir como una más.

A la doctora Ana Beatriz García Suárez y su grupo de investigación en el Instituto Nacional del carbón (CSIC) en Oviedo, por la realización de los análisis TPD y la caracterización electroquímica de los materiales híbridos sintetizados como ánodos en batería de ión litio.

Al catedrático Javier Herguido, que no sólo me aconsejo muy bien a la hora de elegir mi proyecto sino que me ha ayudado desde que lo conocí, gracias por tu cercanía y apoyo.

A todos mis compañeros del grupo de Conversión de Combustibles y Valorización de Residuos, a los que he tenido la oportunidad de conocer y aprender de ellos. Gracias por vuestra paciencia, ayuda y dedicación, habéis convertido el laboratorio en una casa para mí.

No hay que olvidar a los amigos de la universidad, porque amenizabais los días en los que no veía el sol, porque me hacías sonreír cuando no tenía fuerzas, porque me ayudabais con mis cabezonerías y me enseñabais a trabajar en equipo, por tantas y tantas cosas que al final se resumen en una, gracias por estar ahí para mí.

A mis amigos fuera de la universidad, por ser vosotros los que liberabais mi mente de la carrera sin vosotros me habría vuelto loca.

A mi familia por el apoyo constante, en algunos casos asfixiantes, pero sin él no habría acabado este proyecto, pase lo que pase sois la gran roca sobre la que me apoyo.

Especial mención a mi padre y a mi madre, porque su paciencia es infinita, su amor es eterno y su apoyo incondicional. Por todo ello, gracias papá y mamá porque sin vosotros ni siquiera estaría aquí.

Por último agradecer a la persona que más ha sufrido a lo largo de mi carrera, gracias cariño por tu apoyo, amor, consideración, paciencia, dedicación y sobre todo por tu forma de ser. No sé qué me deparará el futuro pero espero que sigas guiándome allá a donde vaya.

RESUMEN

El grafito sintético comercial presenta una serie de inconvenientes para su uso como ánodo en baterías de ión litio, principalmente derivadas de su origen basado en el petróleo y de su limitada capacidad reversible teórica. Por ello, es necesario el desarrollo de nuevos materiales medioambientalmente sostenibles que sean capaces de proporcionar mayores rendimientos en las baterías.

El uso de nanocomposites basados en semiconductores/material carbonoso nanoestructurados para aplicaciones en el campo de la energía ha despertado un creciente interés en los últimos años. A semejanza del grafito, los dicalcogenuros metálicos MS_2 (M: Mo, W, Nb) también tienen una estructura laminar en la cual los átomos están unidos mediante enlaces covalentes formando láminas que se pueden apilar, a través de interacciones débiles tipo van der Waals o bien enrollarse a lo largo de una determinada dirección para formar estructuras tubulares. En concreto, el MoS_2 presenta una estructura laminar similar a la de los materiales carbonosos nanoestructurados, de modo que las láminas se pueden enrollar de forma análoga a lo que ocurre en el caso de los nanotubos de carbono.

Este Proyecto, realizado en el departamento de Energía y Medioambiente del Instituto de Carboquímica (CSIC), dentro del Grupo de Conversión de Combustibles. Tiene como objetivo diseñar y preparar materiales híbridos con estructura tubular formados por un núcleo de nanofibras de carbono (NFC) procedentes de la descomposición catalítica de biogás y, un recubrimiento de láminas de MoS_2 , para ser utilizados como ánodos en baterías de ión-litio recargables. En primer lugar, se llevará a cabo la preparación de las NFC en un reactor rotatorio por descomposición catalítica de biogás (metano y dióxido de carbono) y sus posteriores tratamientos.

La modificación superficial se llevará a cabo de tres formas: funcionalización en medio ácido, grafitización y tratamiento térmico después de la funcionalización. De este modo, se obtienen distintos tipos y cantidades relativas de grupos oxigenados en la superficie de las NFC.

Con el objeto de optimizar el método de preparación, se seleccionará una NFC funcionalizada y se llevará a cabo un estudio de los distintos métodos de recubrimiento de las nanofibras con MoS_2 (precipitación, impregnación en vía húmeda e impregnación sucesiva en vía seca) para determinar, a través de su caracterización (plasma de acoplamiento inductivo, difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido y de transmisión...), cual es el método más adecuado que permita obtener recubrimientos de MoS_2 homogéneos. Una vez determinado el método de síntesis más adecuado, se estudiará la influencia de los distintos grupos superficiales en el recubrimiento de las NFC, aplicando las técnicas de caracterización mencionadas anteriormente.

Por último, se realizará un estudio de las variables más influyentes en el método de preparación: carga de Mo, temperatura de descomposición del precursor de Mo y gas de descomposición (N_2 , H_2 , H_2/H_2S) con el fin de determinar las condiciones óptimas de síntesis, reproducibles para su posterior aplicación en baterías ion- litio. La evaluación de estos materiales como ánodos en las baterías se realizará en colaboración con otro centro del CSIC (Instituto Nacional del Carbón).

Índice

1. ESTADO DEL ARTE	1
1.1 Nanofilamentos de carbono	1
1.2 Síntesis de Nanofibras de Carbono.....	2
1.3 Propiedades y aplicaciones de las nanofibras de carbono	2
1.4 Modificación de la estructura superficial de las nanofibras de carbono	3
1.5 Nanofibras de carbono recubiertas con sulfuro de molibdeno para baterías de ión litio. .	4
1.6 Objetivos y alcance.....	5
2. MÉTODO EXPERIMENTAL.....	6
2.1 Obtención de las nanofibras de carbono.....	6
2.2 Tratamientos de modificación superficial de las nanofibras de carbono	6
2.2.1 Funcionalización	7
2.2.2 Grafitización	7
2.2.3 Funcionalización y posterior tratamiento térmico con N ₂ a 600°C.....	8
2.3 Síntesis de materiales híbridos	8
2.3.1 Métodos de preparación	8
2.3.2 Postratamiento en fase gas	11
2.4 Nomenclatura de las muestras preparadas.....	12
2.5 Métodos de caracterización	12
2.5.1 Fisisorción de N ₂	12
2.5.2 Difracción de rayos X (XRD)	12
2.5.3 Energía de dispersión de rayos X (EDX)	13
2.5.4 Microscopía electrónica de barrido y de transmisión.....	13
2.5.5 Plasma de acoplamiento inductivo (ICP)	13
2.5.6 Desorción a temperatura programada (TPD)	13
2.5.7 Oxidación a temperatura programada (TPO)	13
2.5.8 Técnicas de caracterización electroquímicos: Estabilidad cíclica.....	14
3. RESULTADOS	15
3.1 Estructura y propiedades de las nanofibras de carbono	15
3.1.1 Estudio de la morfología y estructura de las nanofibras de carbono.....	15
3.1.2 Estudio de la estructura porosa de las nanofibras de carbono.....	17
3.1.3 Estudio de la química superficial de la nanofibra de carbono	18
3.2 Estudio de las modificaciones superficiales realizadas a las nanofibras de carbono	18
3.2.1 Estudio de la oxidación covalente en medio ácido	18

3.2.2 Estudio del tratamiento a 600°C después de la funcionalización	21
3.2.3 Estudio de la grafitización.....	22
3.3 Estudio y caracterización de materiales híbridos	24
3.3.1 Influencia del método de preparación	24
3.3.2 Influencia de la estructura superficial de la nanofibras de carbono	36
3.4. Comportamiento como ánodo de los materiales híbridos en la batería ion litio.	40
3.4.1 Ánodos de NFC, MoS ₂ o una mezcla de ambos	40
3.4.2 Ánodos de materiales híbridos.....	41
3.4.3 La presencia de S/Mo mayores a 3 en el ánodo	42
3.4.4 La presencia de óxidos en el ánodo.....	42
3.4.5 La sinergia entre láminas de MoS ₂ y la NFC.....	43
4. CONCLUSIONES	45
4.1 La síntesis del material híbrido.....	45
4.2 Materiales híbridos como ánodos en baterías ion litio	46
4.3 Líneas futuras	46
5. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	47
Anexo A: Metodología experimental	51
Anexo B: Resultados.....	55

1. ESTADO DEL ARTE

En este apartado se describen las nanofibras de carbono, denominadas NFC, sus formas de obtención, modificaciones superficiales, propiedades y aplicaciones. Por último se habla de las baterías de ión litio y la posibilidad de mejorar sus prestaciones utilizando materiales híbridos, basados en NFC recubiertas con dicalcogenuros metálicos.

1.1 Nanofilamentos de carbono

En 1889 Hugues y Chambers fueron los primeros que investigaron la formación de filamentos de carbono, los cuales crecían a partir de partículas metálicas de catalizador en reacciones en fase gas que contenían hidrocarburos. La formación de estos filamentos sobre el catalizador provocaba su desactivación, con lo que fueron consideradas más una molestia que algo beneficioso.¹

En 1991 Iijima descubrió los nanotubos de carbono (NTC), incrementando de forma considerable el interés científico en este tipo de estructuras de carbono filamentosas debido a sus características especiales y peculiares propiedades físicas. Los NTC son una estructura filamentos en la que los planos basales del carbono se encuentran paralelos al eje del tubo, construidos cada uno de ellos por una lámina grafénica enrollada sobre sí misma. Los NTC se pueden clasificar en NTC de pared sencilla y NTC de pared múltiple, según el número de planos cilíndricos concéntricos alineados que posea.²

Otro tipo de nanofilamentos de carbono son las NFC. Las NFC son un material compuesto principalmente por carbono de naturaleza grafitica de entre 3 - 100 nm de diámetro y 0,1-1000 µm de longitud.^{1,3} El carbono forma una red hexagonal plana con forma de panal de abeja denominada grafeno. Estos grafenos se disponen formando un determinado ángulo con respecto al eje de las fibras dando lugar a tres diferentes tipos de NFC, conocidas por su denominación en inglés: parallel (0°), platellet (90°) y fishbone (entre 0° y 90°), tal como muestra la Figura 1.^{2,3}

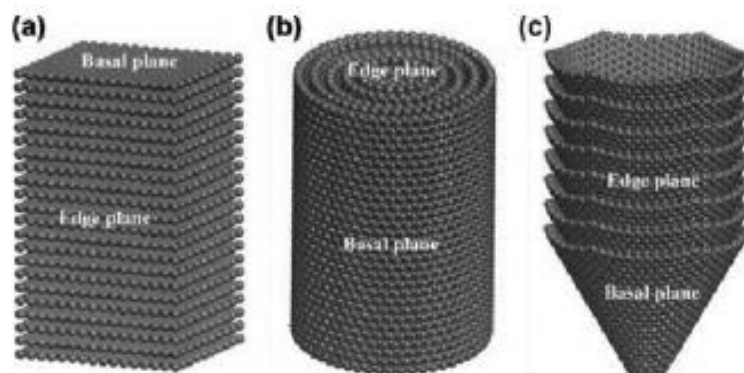


Figura 1. Tipos de NFC. a) platellet b) parallel c) fishbone³

La diferencia entre los NTC y las NFC tipo parallel es complicada, debido a que tienen estructuras semejantes al ser observadas por microscopía electrónica. Algunos autores, de

hecho, consideran que los NTC son un caso particular de las NFC ¹⁻⁴, aunque de forma general se pueden diferenciar por el hecho de que los NTC poseen un hueco de mayor tamaño y un menor número de planos cilíndricos concéntricos. Además, los planos internos de las NFC parallel presentan loops o cerramientos, los cuales no suelen estar presentes en los NTC.

1.2 Síntesis de Nanofibras de Carbono

La generación de NFC puede llevarse por diferentes vías, de entre las cuales cabe destacar la descomposición de hidrocarburos. Este proceso se puede realizar en ausencia de catalizador a alta temperatura (ca. 1200°C) o en presencia del mismo a una temperatura más moderada (ca. 700°C). Este tipo de producción permite su reproducción a mayor escala para conseguir grandes cantidades de material.^{1,5,6}

La reacción de descomposición que da lugar a la formación de nanofilamentos se produce sobre metales de transición (Ni, Fe y Co son los más utilizados), por su facilidad de disolver el carbono y/o formar carburos metálicos.

El catalizador se introduce en el medio de reacción, donde van creciendo las estructuras carbonosas a partir del metal introducido dando lugar a los diferentes tipos de materiales. En la primera etapa, las moléculas del hidrocarburo se adsorben y descomponen en la superficie metálica libre del catalizador. Cuando esto ocurre se rompen los enlaces carbono-hidrógeno y carbono-carbono, liberando hidrógeno (Figura 2).⁶

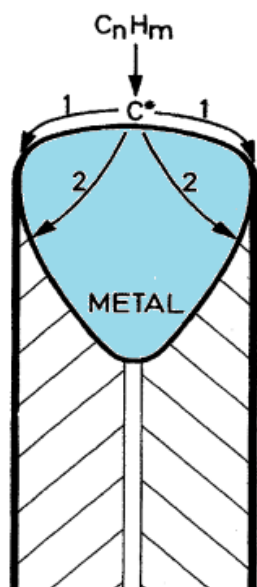


Figura 2. Proceso de crecimiento de NFC mediante descomposición catalítica de un hidrocarburo

En una segunda etapa, el carbono se disuelve y difunde a través de la partícula metálica, precipitando en forma de láminas grafénicas, dispuestas con un cierto ángulo respecto al eje de la fibra.¹

El mecanismo de crecimiento está influenciado principalmente por el metal y la temperatura, y por tanto son las variables más influyentes en la obtención de un tipo u otro de estructuras carbonosas.⁶

Estudios recientes llevados a cabo por el Grupo de Conversión de Combustibles del Instituto de Carboquímica (CSIC) de Zaragoza, han demostrado que es posible sintetizar con éxito NFC a partir de biogás (mezclas de CH_4 y CO_2). Debido al origen renovable de esta fuente de metano, las nanofibras pueden ser consideradas bionanofibras de carbono.⁵

1.3 Propiedades y aplicaciones de las nanofibras de carbono

Las NFC poseen excepcionales propiedades que las dotan de especial interés siendo numerosos estudios los que han determinado las ventajas de estos materiales. Dentro de sus principales ventajas se encuentra su alta superficie específica (100-200 m^2/g) que alberga una cantidad muy pequeña de microporos, es decir, una superficie específica donde predominan los mesoporos y los macroporos.¹⁻³

Además, su forma característica presta a este tipo de materiales una capacidad excepcional como soporte de catalizadores. Por otro lado, dejando de lado las características morfológicas, las NFC son buenos conductores tanto térmicos como eléctricos.¹ Debido a sus propiedades, las aplicaciones de estos materiales pueden dividirse en cuatro áreas: componentes electrónicos, aditivos poliméricos, almacenaje de gases o como soporte.

La aplicación en los dispositivos electrónicos es abundante, debido a sus características conductoras, a su pequeño tamaño y la gran capacidad de albergar moléculas en su interior. La adición de pequeñas cantidades de NFC en polímeros ha servido para aumentar sus prestaciones, provocando grandes mejoras en su conductividad eléctrica y térmica.^{7,8}

La aplicación de las NFC como soporte catalítico, ha sido uno de los temas más investigados, siendo muy utilizado en catálisis en fase líquida. El almacenamiento de gases usando NFC ha atraído también el interés de la comunidad científica.⁷

Por último, el uso de NFC en dispositivos electrónicos está en auge, como el estudio de estos materiales en supercondensadores electroquímicos o la aplicación como ánodo en baterías de ión litio.^{7,9}

1.4 Modificación de la estructura superficial de las nanofibras de carbono

Las NFC presentan una capacidad humectante con disolventes polares muy baja debido principalmente al carácter neutro o ligeramente básico de su superficie, lo que indica la escasa presencia de grupos funcionales.¹⁰ Para mitigar este inconveniente se pueden realizar diferentes tratamientos que modifiquen la estructura superficial, como la oxidación o su grafitización.

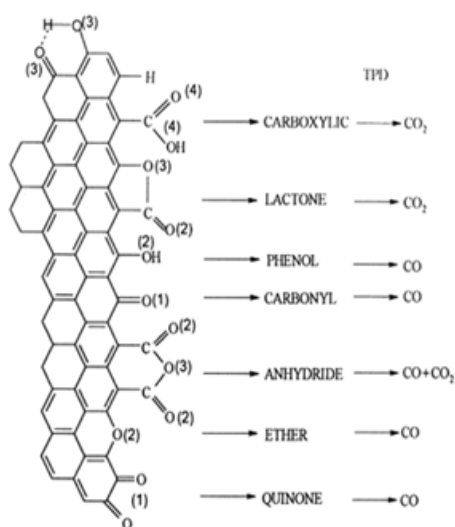


Figura 3. Grupos funcionales que pueden darse en las NFC después de la funcionalización

La oxidación covalente consiste en la introducción de grupos funcionales, ya sea por impregnación, recubrimiento o deposición (Figura 3). Consiste en anclar superficialmente grupos oxigenados que aumenten la humectabilidad con disolventes polares y así poderlos utilizar como soporte. El número de estos grupos depende del tratamiento que se les haga, y pueden ser creados con gases oxidantes o con disoluciones ácidas. Además, permite la eliminación parcial del metal encapsulado, lo que purifica la NFC.⁴

La grafitización consiste en someter a la NFC a un tratamiento a altas temperaturas (2500-2800°C), provocando una alineación de los planos grafénicos, ya sea una alineación paralela, perpendicular u oblicua al eje de la fibra. Sin embargo, este

tratamiento no añade grupos superficiales a la NFC, sino que tiende a eliminar los grupos presentes ya que los defectos superficiales son prácticamente eliminados en su totalidad. Este

método supone una mejora en las propiedades eléctricas y mecánicas, además de disminuir la cantidad de carbono amorfo, aunque disminuye la cantidad de centros activos para mejorar la resistencia a la oxidación.¹¹

1.5 Nanofibras de carbono recubiertas con sulfuro de molibdeno para baterías de ión litio.

El avance en el almacenamiento de energía es la clave para gestionar la oferta y demanda de energía. Para ello, las baterías de ión litio presentan un sistema de almacenamiento energético de alto rendimiento y bajo coste.

Las baterías de ión litio se han convertido en una de las principales fuentes de energía para dispositivos electrónicos portátiles y coches eléctricos. El auge en el uso de dispositivos que incorporan estas baterías, ha promovido un interés científico en su optimización.¹²

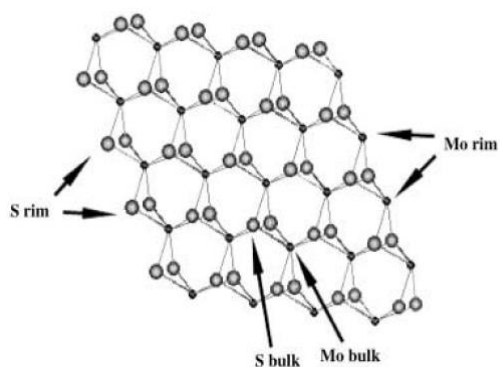


Figura 4. Representación de una lámina de MoS₂

En la actualidad, la mayor parte de las baterías de ión litio comerciales utilizan ánodos de grafito. Sin embargo, una de las mayores desventajas del electrodo de grafito en las baterías comerciales es que su capacidad de almacenamiento de litio está limitada a un valor teórico de 372 mAh/g correspondiente al compuesto LiC₆ que, además, en la práctica es bastante inferior (~ 310 mAh/g), lo que en consecuencia limita la potencia de la batería.¹³⁻¹⁵

Los trabajos que se están llevando a cabo sobre utilización de grafito como material anódico están enfocados a mejorar sus prestaciones como tal, esto es, incrementar la capacidad de carga por encima del valor teórico manteniendo la eficacia y la ciclabilidad, principalmente mediante utilización de otros materiales de carbono diferentes al grafito sintético tradicional (mayoritariamente preparado a partir de coque de petróleo) de carácter grafitico pero con diferente morfología/tamaño, precursores y métodos de preparación.

Entre ellos cabe destacar los nanomateriales de carbono, como por ejemplo grafenos^{16,17} y nanofibras de carbono^{18,19}, que resultan especialmente indicados para trabajar a elevadas intensidades de corriente debido a su tamaño nano que facilita la difusión de los iones Litio en su estructura, y modificaciones superficiales de materiales grafiticos que incluyen desde oxidación en condiciones suaves mediante tratamiento químico o diferentes tipos de plasmas hasta deposición de metales, óxidos metálicos y recubrimientos con polímeros y otras formas de carbono.

En 1990 se obtuvieron con éxito los nanotubos de compuestos inorgánicos (NTI), siendo los primeros de sulfuro de molibdeno y sulfuro de wolframio.²⁰ Este tipo de materiales son estables tanto estructural como térmicamente y resistentes como los NTC, al igual que ellos pueden albergar en su interior grandes cargas de fluidos debido a su elasticidad y forma sin necesidad de ser tratados. Por estas propiedades, uno de los campos más estudiados con este

tipo de NTI ha sido la capacidad de albergar iones entre sus capas, y por tanto utilizarlos como electrodo en las baterías recargables.¹⁴

Sin embargo los estudios realizados con baterías de litio con sulfuro de molibdeno no dieron los resultados esperados, obteniéndose una menor capacidad de la esperada (~ 820 mAh/g) y una mala reversibilidad.^{14,21}

Los malos resultados se atribuyeron principalmente a dos causas: la primera que el catión litio reaccione con el sulfuro produciéndose Li_2S , que a su vez reacciona con el electrolito formando una capa gelatinosa que inhibe la reacción. Y la segunda es una deformación en las láminas del sulfuro de molibdeno (Figura 4) lo que produce una baja capacidad y estabilidad en el tiempo.

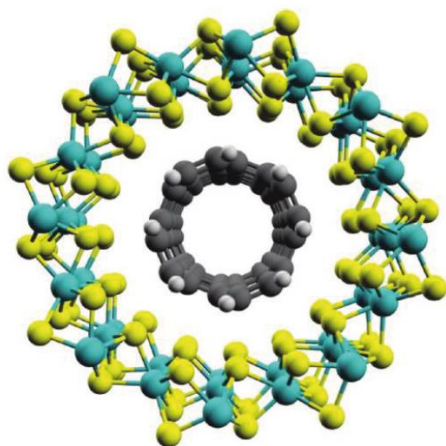


Figura 5. Estructura atómica de un MoS_2/CNT

Por ello, se está llevando a cabo numerosas investigaciones orientadas a la modificación de la estructura de estos materiales, con el objetivo de conferirles mayor estabilidad y ciclabilidad. Debido a la sinergia que presentan las NFC con los NTI, se ha planteado la posibilidad de depositar láminas de MoS_2 sobre NFC resolviendo estos problemas, mejorando la conductividad eléctrica y disminuyendo la resistencia de carga del MoS_2 (Figura 5). Además, se ha demostrado que la adición de materiales carbonosos a los nanotubos de sulfuro de molibdeno aumenta la ciclabilidad y la capacidad.²²

1.6 Objetivos y alcance

El objetivo de este Proyecto Final de Carrera es la síntesis y caracterización de materiales híbridos con estructuras tubulares formadas por un núcleo de NFC modificados superficialmente, procedentes de la descomposición catalítica de biogás, recubiertos con láminas de MoS_2 para su posterior aplicación en baterías ion litio. Con el fin de alcanzar el objetivo de la optimización en la producción de los materiales híbridos, se plantean los siguientes objetivos específicos:

Determinar la influencia de las variables de síntesis de los materiales híbridos, con cambios en el método, temperatura de descomposición del precursor, carga de Mo y gas de descomposición en la morfología de los recubrimientos de MoS_2 .

Establecer la influencia de la modificación superficial y estructural de las NFC en la morfología de los recubrimientos de MoS_2 . Es importante destacar que influencia de la estructura superficial nunca ha sido estudiada en la bibliografía.

Determinar la influencia de la morfología y composición de los recubrimientos de MoS_2 en los resultados obtenidos al utilizar los materiales híbridos como ánodos en baterías de ión litio.

2. MÉTODO EXPERIMENTAL

En esta sección se describe la metodología seguida para la obtención de las NFC y su posterior caracterización, así como los tratamientos posteriores llevados a cabo con el fin de modificar la química superficial y las propiedades texturales. Además, se describe el procedimiento seguido para el recubrimiento con **sulfuro de molibdeno** de las **nanofibras de carbono**.

2.1 Obtención de las nanofibras de carbono

Las NFC se prepararon mediante descomposición catalítica del mezclas CH_4/CO_2 , utilizando un catalizador de níquel soportado en alúmina $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ con un ratio molar 2:1 preparado por el método de fusión.^{5,23}

Este método consiste en la mezcla de una sal de nitrato de níquel con alúmina seguido de una descomposición con hidrógeno durante 1 hora a 350°C para su posterior calcinación durante 8 horas a 450°C . Por último se muele y se tamiza para conseguir un tamaño de partícula entre 100 y $200\ \mu\text{m}$.

La síntesis de las nanofibras de carbono se llevó a cabo en un reactor rotatorio de 1L de capacidad.²⁴ Para la formación de las NFC se alimentó $150\ \text{L}(\text{C.N})/\text{h}$ al reactor de un gas sintético compuesto por CH_4/CO_2 al 50%, con 5 gramos del catalizador de $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ durante 3 horas (Figura 6). Para una información más detallada de los pasos seguidos para llevar a cabo la síntesis, consultar Anexo A.1



Figura 6. Reactor rotatorio empleado para la producción de NFC.

2.2 Tratamientos de modificación superficial de las nanofibras de carbono

Se han llevado a cabo tres tipos diferentes de tratamientos: tratamiento oxidativo en fase líquida (denominado funcionalización), grafitización y tratamiento térmico después de la funcionalización.

2.2.1 Funcionalización

Las NFC, obtenidas por descomposición catalítica de metano se expusieron a tratamientos en medio ácido usando diferentes ratios de $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ (Panreac 98% y 96% de pureza respectivamente), con la finalidad de crear diferentes grupos oxigenados en su superficie. De esta manera, después del tratamiento, se obtienen diferentes tipos de NFC. En todas ellas se empleó la relación volumen por gramo de carbono de 25 mL/g.

Se realizaron 3 funcionalizaciones distintas (Tabla 1). A estas fibras se les denominó NC- NXS_Y, donde N: HNO_3 , S: H_2SO_4 y X:Y, es el ratio en volumen de $\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{SO}_4$. Si en la clasificación de la fibra no se muestra alguna letra es porque no se utilizó ese ácido en su preparación.

Para ello se empleó un matraz de fondo redondo en el que se introdujeron las NFC. Posteriormente se adiciona la cantidad de ácido necesaria y se llevó a la 120°C. Una vez alcanzada la temperatura se dejó agitando durante 30 minutos a reflujo. Pasado ese tiempo se filtraron y lavaron hasta pH neutro. Por último se secaron en la estufa a 90°C. La instalación para el tratamiento se muestra en la Figura 7.

Tabla 1. Nomenclatura y condiciones de los diferentes tipos de funcionalizaciones realizadas a las NFC

Nomenclatura	Ácido	Temperatura	Tiempo
NC-N1	HNO_3	T ebullición (120°C)	30 min
NC-N1S1	$\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{SO}_4$ (1:1)	T ebullición (120°C)	30 min
NC-S1	H_2SO_4	120°C	30 min

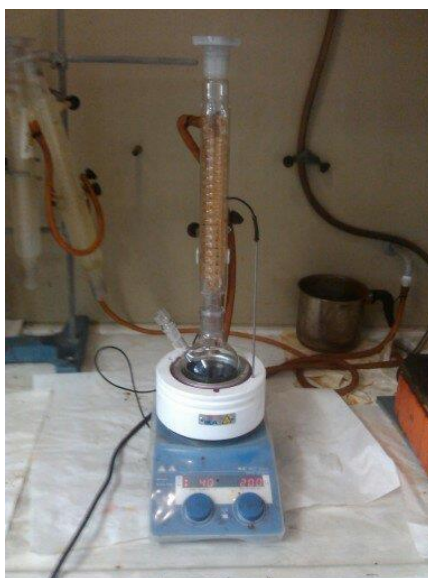


Figura 7. Planta empleada para la funcionalización

2.2.2 Grafitización

Otro método utilizado para modificar la superficie de la NFC consiste en someterla a un tratamiento a alta temperatura, exponiendo la NFC a 2800°C en un horno de grafitización, cuyas características principales se describen en el Anexo A.2. Este tratamiento se realizó en el INCAR (CSIC). Las condiciones del tratamiento se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2. Condiciones de la grafitización de las NFC

Nomenclatura	Gas	Temperatura	Tiempo
NC-graf	Argón	2800 °C	1 hora

2.2.3 Funcionalización y posterior tratamiento térmico con N₂ a 600°C.

Se seleccionaron las fibras NC-N1S1 para tratarlas con nitrógeno a 600°C (Tabla 3). Este tratamiento posterior a la funcionalización se realiza con el objetivo de eliminar los grupos oxigenados que se han creado sobre la fibra en la etapa de funcionalización.

Tabla 3. Condiciones del tratamiento posterior a la funcionalización de las NC-N1S1

Nomenclatura	Fibra de partida	Gas	Temperatura	Tiempo
NC-N2@600	NC-N1S1	Nitrógeno	600°C	3 horas

2.3 Síntesis de materiales híbridos

La preparación de estos materiales híbridos es similar a la preparación de un catalizador, donde las NFC realizan la función de soporte.

Por tanto el recubrimiento con el sulfuro de molibdeno puede llevarse a cabo por muchas maneras, siendo las más usadas la síntesis hidrotermal, la impregnación y la precipitación. Para más información sobre la preparación de materiales híbridos, se puede consultar el Anexo A.3.²⁵⁻²⁷

Estos materiales están compuestos de NFC recubiertas con sulfuro de molibdeno. Las NFC utilizadas en esta sección han sido modificadas superficialmente.

El material híbrido varía según la forma de preparación del recubrimiento de MoS₂, es decir, del método de síntesis, del gas utilizado para su reducción, de la temperatura de ese gas y de la carga introducida.

Para conseguir estos materiales se utilizó tetratiomolibdato de amonio (TMA) suministrado por Aldrich con una pureza del 99,97%.

2.3.1 Métodos de preparación

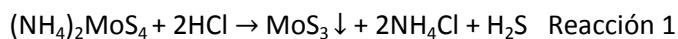
Se utilizó 3 métodos diferentes de preparación del material híbrido: precipitación, impregnación húmeda e impregnación seca. Además, se preparó una mezcla física de MoS₂ y NFC.

2.3.1.1 Precipitación

Se toman 100 mL de una disolución acuosa de etanol al 20% en un matraz de fondo redondo, a los que se le añade la cantidad adecuada de TMA para que contenga un 44% de MoS₂.*

* La carga de MoS₂ se calculó teniendo en cuenta una relación S/Mo=2

La mezcla se introduce en un baño de ultrasonidos durante 10 minutos. Una vez disuelta la sal, se añaden las CNF y 30 mL de disolución al 20% etanol. Esta mezcla se homogeniza introduciéndola de nuevo en el ultrasonidos durante 20 minutos. Posteriormente, se añaden 2 mL de HCl (Sigma-Aldrich, 37% pureza) con el fin de bajar el pH por debajo de 1 y conseguir el precipitado de MoS₃ en las fibras, de acuerdo con la reacción 1. Finalmente, se deja durante 2 horas en el baño de ultrasonidos (Figura 8):



Una vez llevado a cabo la reacción, el sólido se filtra y lava con agua destilada hasta conseguir un pH neutro. El material resultante se seca a 90°C en una estufa.^{25,26}



Figura 8. Ultrasonidos empleado para la precipitación y disolución del TMA

2.3.1.2 Impregnación húmeda

De la misma manera que en el caso anterior, se procede a la disolución de la TMA en una disolución acuosa de etanol al 20% a la cual se le añaden las NFC, quedando al final una disolución de 130 mL con un 44% carga de MoS₂. Una vez obtenida la disolución, se deja en agitación a 40°C durante 24 horas con reflujo. El esquema de la planta utilizado es el mismo que en el apartado 2.2.1 de esta sección.

Una vez pasado este tiempo, el sólido se filtra y se lava. Posteriormente se lleva el material a la estufa a 90°C donde se procede al secado.²⁸

2.3.1.3 Impregnación seca

En primer lugar se lleva a cabo una prueba de mojabilidad con el fin de conocer el volumen que es capaz de absorber la NFC previamente tratada. Para ello, se toma una muestra de peso conocido de nanofibras y se le echa gota a gota agua destilada. En el momento en que una gota ya no es absorbida se considera que ha alcanzado su capacidad máxima de mojabilidad y por diferencia de pesada se conoce con exactitud la cantidad de agua que es capaz de retener.

Por último, se calcula la relación agua absorbida por gramo de carbono. Los resultados de las pruebas de mojabilidad se muestran en la Tabla 4.

Tabla 4. Resultados de la prueba de mojabilidad obtenidas con las diferentes fibras.

Tipo de fibra	Capacidad máxima de mojabilidad (g H ₂ O/g NFC)
NC-N1	4,2
NC-N1S1	4,2
NC-S1	4,2
NC-N ₂ @600	4,2
NC-graf	3,0

Una vez determinada la relación de mojabilidad, se procede a la impregnación de la fibra para conseguir un 44% de carga de MoS₂. Debido a la mala solubilidad de la sal se realizaron 4 impregnaciones sucesivas. En cada una se añadió la cantidad máxima de disolución capaz de aceptar basado en la prueba de mojabilidad y posteriormente se lleva a cabo el secado en la estufa a 90°C.

Los resultados obtenidos mostraron que este método de síntesis permite introducir la cantidad deseada de TMA de manera más eficaz que los anteriores. Por ello, este método se eligió para realizar el estudio del cambio de carga teórica al 63%.²⁹

2.3.1.4 Mezcla física

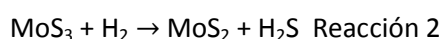
Con el objetivo de comparar los materiales híbridos preparados, en las que el MoS₂ está recubriendo de forma coaxial las NFC, se llevó a cabo la preparación de un material que consistía en una mezcla física de MoS₂ y CNF al 30% y al 10% de MoS₂.

Como paso previo para realizar esta mezcla física necesitamos la obtención de MoS₂ a partir del TMA. Para ello utilizaremos la precipitación con ácido clorhídrico ya explicada en el apartado 2.3.1.1 de esta sección.

Se toman 130 mL de una disolución acuosa de etanol al 20% en los que se disuelve el TMA durante 10 minutos en el baño de ultrasonidos.

A la disolución se añade HCl para conseguir el precipitado que se filtra y lava hasta conseguir un pH neutro. A continuación se seca en la estufa durante 2 horas a 90°C.

Una vez seco, el precipitado (MoS₃) se introduce en el reactor de lecho fijo con un caudal de H₂ de 50 mL/min y una temperatura de 450°C durante 3 horas, dándose lugar la transformación del MoS₃ a MoS₂ siguiendo la reacción 2.



Para que resulte más cómoda la asignación del método a las muestras se ha utilizado el acrónimo inglés de cada uno, tal y como se muestra en la Tabla 5.

Tabla 5. Resumen y acrónimos de los tratamientos de síntesis

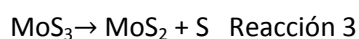
Método	Denominación
Precipitación	P
Impregnación seca	DI
Impregnación húmeda	WI
Mezcla física	PM

2.3.2 Postratamiento en fase gas

Para la obtención de MoS₂ es necesario llevar a cabo una descomposición térmica de la sal de TMA (Reacción 1), que se ha puesto en contacto con las NFC mediante los métodos descritos en el apartado 2.3.1.

Para ello se utilizó un reactor de lecho fijo al cual se le hizo pasar un flujo de gas (50 mL(C.N)/min) a través durante 4 horas a 450°C. Con el objetivo de conseguir la descomposición a sulfuro de molibdeno se procedió de diferentes formas:

1. Atmósfera inerte empleando nitrógeno como gas siguiendo la reacción 3.



2. Descomposición reductiva utilizando hidrógeno para reaccionarlo con el MoS₃ como muestra la reacción 2.

3. Atmósfera reductiva con aporte de azufre, una mezcla de sulfhídrico e hidrogeno a 15%.³⁰

La planta para el postratamiento se muestra en la Figura 9.



Figura 9. Planta para la reducción

2.4 Nomenclatura de las muestras preparadas

A continuación se muestra en la Tabla 6 las condiciones de síntesis de cada muestra con la nomenclatura utilizada en cada caso.

Tabla 6. Resumen de la nomenclatura y las condiciones

Nombre	Carga MoS ₂ (%)	Fibra	método	Gas@T
Mo/NC-01	44	NC-N1S1	P	H2@450
Mo/NC-02	44	NC-N1S1	WI	H2@450
Mo/NC-03	44	NC-N1S1	DI	H2@450
Mo/NC-04	30	NC-N1S1	PM	No tratado
Mo/05	-	MoS ₂ No Soportado	P	No tratado
Mo/NC-07	44	NC-N1S1	DI	H2S@450
Mo/NC-08	44	NC-N1S1	DI	N2@450
Mo/NC-09	10	NC-N1S1	PM	No tratado
Mo/NC-10	63	NC-N1S1	DI	H2@450
Mo/NC-13	44	NC-N1	DI	H2@450
Mo/NC-14	44	NC-S1	DI	H2@450
Mo/NC-15	44	NC-graf	DI	H2@450
Mo/NC-16	44	NC-N2@600	DI	H2@450
Mo/NC-17	44	NC-N1S1	DI	H2@600

2.5 Métodos de caracterización

Para determinar las características de las NFC obtenidas tras los tratamientos de modificación superficial realizados así como de los materiales híbridos sintetizados, se utilizaron distintas técnicas de caracterización.

2.5.1 Fisorción de N₂

La adsorción física de un sólido es una de las técnicas más usadas para el estudio de la textura porosa de sólidos de todo tipo. En la caracterización de la textura porosa de un sólido los parámetros a determinar son el área superficial, conocido como superficie específica y el volumen y distribución de tamaños de poros. A temperatura constante de 77K utilizando nitrógeno se obtiene información de poros entre los 35 Å hasta 4000 Å. Esta prueba se ha llevado a cabo en el servicio de Análisis del Instituto de Carboquímica en el equipo de medidas de adsorción Micrometrics ASAP 2020.

2.5.2 Difracción de rayos X (XRD)

Toda sustancia cristalina produce un patrón de difracción independientemente de que este mezclada con otra, es decir, cuando un rayo X interacciona con una sustancia cristalina este produce un patrón de difracción único pudiendo así determinar la sustancia. Debido a que alrededor del 95 % de los sólidos se pueden describir como cristalinos, el XRD es un método perfecto para caracterizar e identificar las fases cristalinas de estos midiendo la intensidad y el ángulo de difracción que sufre el rayo. Esta prueba se llevo a cabo en el servicio de Análisis del Instituto de Carboquímica en un Bruker AXS D8 Advance. . Los datos de difracción fueron adquiridos en el rango de 3-80° 2θ, con pasos de 0,05° 2θ y tiempo de adquisición de 3 s.

2.5.3 Energía de dispersión de rayos X (EDX)

Se trata de una espectroscopía en la cual se determina analíticamente las especies contenidas en una muestra, utiliza un detector acoplado al microscopio electrónico de barrido para microanálisis. Cada elemento produce energía característica al ser irradiada por un cañón electrónico y a través de la relación de intensidades se puede determinar la cantidad relativa de cada elemento. Los análisis fueron realizados en el Instituto de Carboquímica en el microscopio SEM que posee un detector EDX Röntec XFlash de Si(Li). Esta técnica se utilizó para determinar la relación Mo/S de las muestras. Para ello, se tomaron 14 medidas en distintos puntos de la muestra, y se calculó la media y la desviación estándar.

2.5.4 Microscopía electrónica de barrido y de transmisión

El fundamento de las dos pruebas se basa en un haz de electrones para visualizar la muestra. El microscopio electrónico de barrido conocido como SEM, se basa en el bombardeo de electrones que realiza un barrido de la superficie siguiendo una trayectoria de líneas paralelas para ello se utilizó un microscopio SEM EDX Hitachi S-3400 N de presión variable 270 Pa.

Por otro lado, el microscopio de transmisión (TEM) permite la observación de la muestra aumentándola hasta un millón de veces. Esta técnica de caracterización permite conocer la morfología de las nanopartículas obteniéndose imágenes de alta resolución. El equipo utilizado fue un JEOL-2000 FXII (200 KV) con una resolución a punto de 0,28 nm del Servicio de Microscopía Electrónica de la Escuela de Ingeniería y Arquitectura de la Universidad de Zaragoza.

2.5.5 Plasma de acoplamiento inductivo (ICP)

El ICP es una técnica muy usada para detectar metales en una muestra. Se basa en la generación de una corriente eléctrica debido a la inducción magnética. La muestra es excitada y provoca una emisión característica con la que se puede determinar cuáles son los compuestos metálicos y en qué cantidad están presentes en la muestra. La prueba se llevó a cabo en el servicio de Análisis del Instituto de Carboquímica en el equipo Jobin Yvon 2000. Esta técnica se utilizó para determinar el contenido en Mo de los materiales híbridos.

2.5.6 Desorción a temperatura programada (TPD)

Para la determinación de los grupos oxigenados presentes en la estructura superficial de la NFC, se lleva a cabo un calentamiento de la muestra en un reactor de cuarzo. El reactor alcanza una temperatura de 1000°C con una rampa de 10°C /min, al cual se le hace pasar un flujo de Argón de 50 mL(NTP)/min. El sólido desprende por desorción uno o varios componentes que son analizados a la salida por un detector de masas. La cantidad total de CO y CO₂ es calculada al integrar el área bajo la curva de la concentración frente al volumen. Este proceso tuvo lugar en el servicio de Análisis del Instituto de Carboquímica en con el equipo AutoChem II 2920.

2.5.7 Oxidación a temperatura programada (TPO)

Es una técnica extraordinariamente sensible. Esta técnica consiste en calentar la muestra haciéndole pasar un flujo de oxígeno ya sea puro ó aire, el carbono presente en la muestra se oxida disminuyendo de ese modo el peso de la muestra, la pérdida de peso experimentada se contabiliza con una termobalanza. La prueba se llevó a cabo en servicio de Análisis del Instituto

de Carboquímica en con el equipo SETARAM a presión atmosférica con una rampa de 10°C /min hasta los 900°C y un caudal de 50 mL(NTP)/min.

2.5.8 Técnicas de caracterización electroquímicos: Estabilidad cíclica

Para finalizar la caracterización de las NFC recubiertas de MoS₂, se realizaron pruebas del comportamiento del material en un ánodo de una batería de ion- litio. Como aglomerante se utiliza el PDVF por su poder de cohesión y adhesión, se llevaron a cabo medidas de carga y descarga durante 50 ciclos a una intensidad de corriente constante las medidas fueron realizadas por Ana García en el Instituto Nacional del Carbón de Oviedo. Para más información sobre el montaje y obtención de los parámetros electroquímicos de la batería ion litio consultar el Anexo A.4.

3. RESULTADOS

3.1 Estructura y propiedades de las nanofibras de carbono

La estructura y propiedades de las NFC varían en función de las condiciones del proceso de crecimiento, tales como temperatura, composición del gas portador, y sobre todo, la naturaleza del catalizador empleado. Estas variables influyen en sus características morfológicas, cristalinidad, densidad, etc. Por ello, es importante realizar una caracterización exhaustiva de las NFC antes de someterlas a ningún tratamiento.^{1,6,31}

En este apartado se muestra la caracterización de las NFC de origen renovable, producidas mediante descomposición de mezclas CH_4/CO_2 usando un catalizador $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ en un reactor de lecho rotatorio a 700°C .

3.1.1 Estudio de la morfología y estructura de las nanofibras de carbono

Uno de los métodos más descriptivos que permiten caracterizar la morfología de las NFC es la microscopía electrónica. A continuación se muestran las imágenes obtenidas por SEM y TEM.

La Figura 10 muestra que las NFC poseen la morfología filamentosa caracterizada por estructuras tubulares de pocos nanómetros de diámetro. La longitud de las mismas, es difícil de determinar ya que gran parte de ellas se queda en los agregados imposibilitando la asignación del principio y final de la fibra. De acuerdo a las imágenes obtenidas por SEM se puede estimar que las NFC producidas tienen longitudes que pueden variar entre 10 y $30\ \mu\text{m}$.

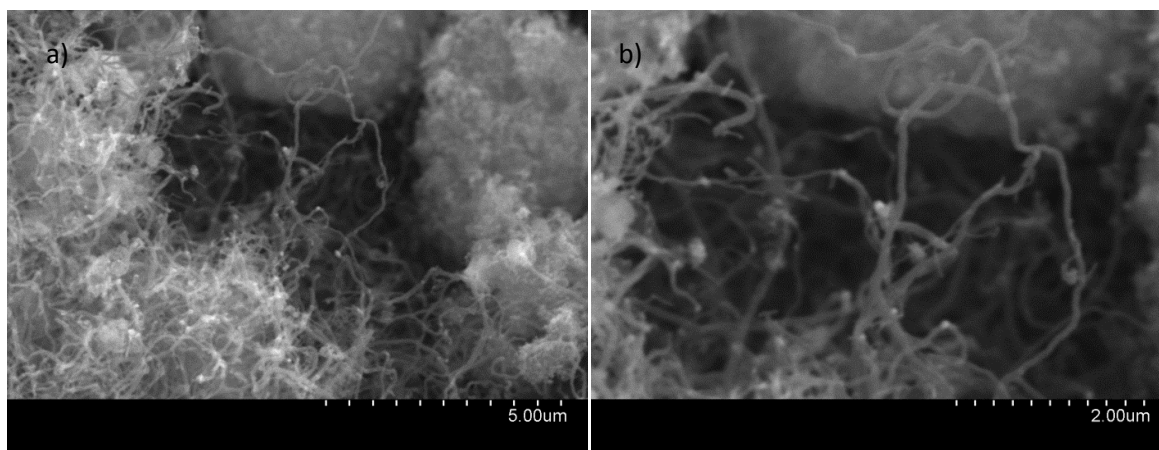


Figura 10. Micrografías SEM de las NFC: a) tomada a 10000X b) a 20000X

Para analizar la estructura de los filamentos con mayor detalle se realizó observación mediante TEM. En la Figura 11 a se observa el principio de la NFC, en la que se puede observar que el metal se encuentra ocluido (la parte más oscura) en el extremo de la fibra. El tamaño de esta partícula catalítica determina el diámetro de la NFC (Figura 11 b), obteniendo filamentos con diámetros comprendidos entre 30-100 nm.

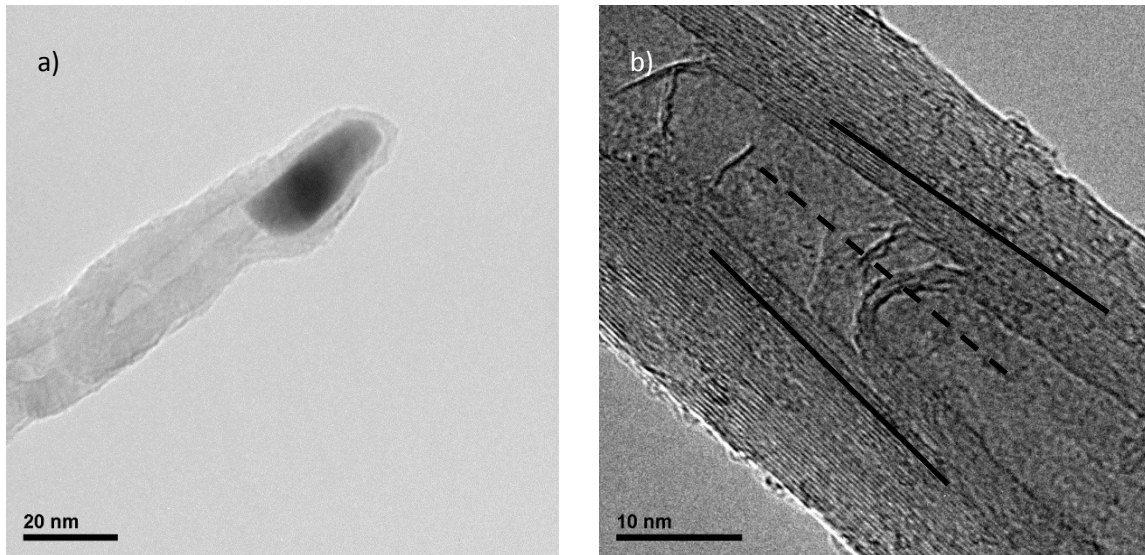


Figura 11. TEM de la NFC: a) Detalle del comienzo de la NFC b) inclinación de los planos grafénicos respecto al eje de la NFC

La morfología de las partículas de catalizador $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ condiciona la inclinación de los planos grafénicos, dando lugar a estructuras fishbone con un ángulo de inclinación con respecto al eje de la fibra de entre 4° a 8° .

Las NFC presentan una estructura hueca, debido a una mayor velocidad de nucleación respecto a la velocidad de difusión del carbono sobre la partícula metálica. Esto genera una capa grafénica antes de que se produzca la precipitación del carbono sobre la interfase metal-carbono, dejando así un volumen hueco.³¹

La estructura cristalina de las NFC se estudió mediante XRD. El difractograma correspondiente mostrado en la Figura 12 muestra las reflexiones típicas correspondientes al carbono grafítico. Además, la presencia de níquel metálico en la muestra (correspondiente al catalizador usado para el crecimiento de las NFC) viene dado por las reflexiones a $44,6^\circ$, a 52° y a $76,6^\circ$.

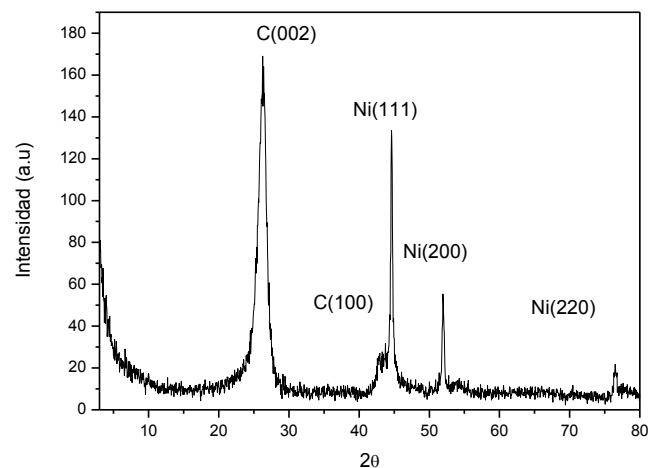


Figura 12. Difractograma de las NFC

Las NFC presentan un máximo en la velocidad de oxidación entre los 600-700°C. El residuo pesado al final corresponde al catalizador empleado para la formación de las fibras Ni/Al₂O₃, que corresponde al 19,11% del peso total de la muestra. Los datos aportados por la prueba de TPO se muestran en el Anexo B.1.

3.1.2 Estudio de la estructura porosa de las nanofibras de carbono

La determinación de las propiedades texturales de las NFC se llevó a cabo mediante Fisorción de Nitrógeno. La Figura 13 a muestra la isoterma de adsorción de las NFC. Dicha isoterma presenta una forma que se puede considerar intermedia entre las de Tipo II y Tipo IV, de acuerdo con la clasificación de la IUPAC. Tipo II por su pequeña adsorción a presiones relativas cercanas a cero y su aproximación de modo asintótico a la presión relativa unidad y Tipo IV, por la histéresis presentada en el rango de 0,4-1,0. Esta tendencia muestra que las NFC presentan una microporosidad casi nula llevándose a cabo la adsorción en los macro y mesoporos.^{31,32}

Las NFC presentan una distribución de tamaños de poro bimodal, como se aprecia en Figura 13 b. El primer máximo que corresponde a 3-4 nm corresponde a la porosidad que tiene la nanofibra internamente, mientras que el segundo máximo representa la porosidad que tienen las CNF debido a su entrecruzamiento. Esta porosidad viene dada debido al espacio hueco que dejan las fibras entre sí y se presenta en 10-35 nm. Cabe destacar que el tamaño medio de poro obtenido a partir del método BJH es de 13,3 nm.³³

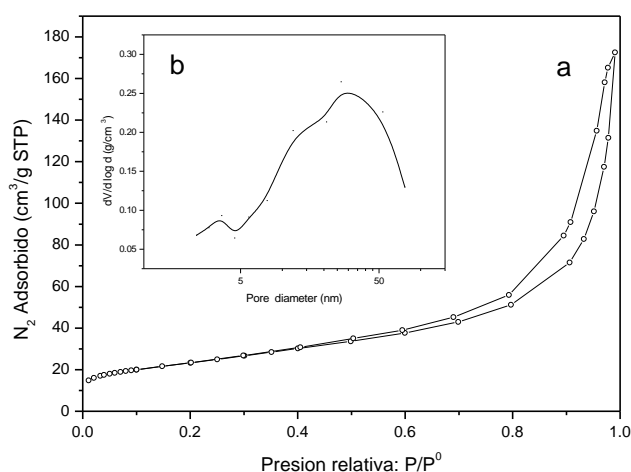


Figura 13. Isothermas de adsorción de N₂ (a) y distribución de tamaños de poro de las NFC (b)

Además se calculó a partir de la isoterma el área superficial específica mediante el método de Braunauer, Emmet y Teller (BET) y la distribución de tamaños de poro con la aplicación del método BJH (Barret, Joyner y Halenda) a partir de la isoterma de desorción. Las NFC presentan un área BET de 81,4 m²/g y un volumen de poro de 0,265 cm³/g.

3.1.3 Estudio de la química superficial de la nanofibra de carbono

Los perfiles de CO y CO₂ de las NFC obtenidos por TPD, que se muestran en la Figura 14, indican que las NFC presentan una cantidad pequeña de grupos oxigenados superficiales. Estos se desorben como CO a partir de los 80°C hasta los 400 °C y como CO₂ entre los 400°C y los 750°C. Estas pequeñas cantidades pueden haberse formado por simple contacto de la NFC con la atmósfera (Tabla 7).

Tabla 7. Cantidad de CO y CO₂ desorbido por TPD

	CO desorbido mmol/g	CO ₂ desorbido mmol/g
NFC	0,337	0,080

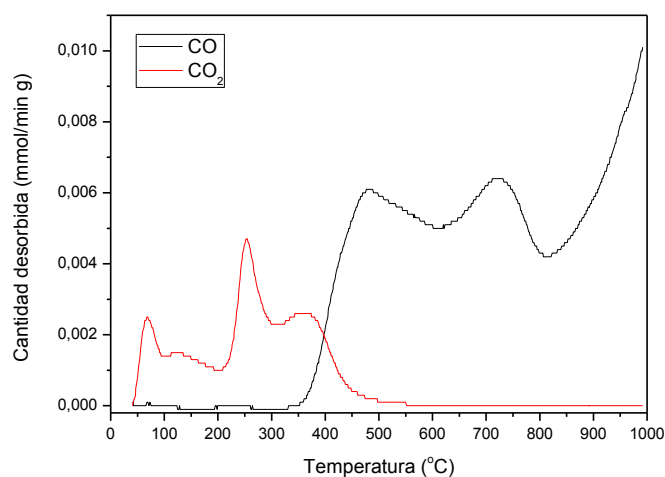


Figura 14. Perfiles de desorción a temperatura programada de CO y CO₂

3.2 Estudio de las modificaciones superficiales realizadas a las nanofibras de carbono

En este apartado se aborda el estudio de tres tipos de tratamientos y sus efectos sobre las propiedades de las NFC. El primero es la oxidación covalente en medio ácido (funcionalización), que consiste en poner en contacto una disolución ácida con las NFC. El segundo, un tratamiento térmico posterior a la oxidación covalente en medio ácido, que se realizan en atmósfera inerte a 600°C con el objetivo de eliminar parte de los grupos oxigenados creados en la superficie por la funcionalización. El tercero consiste en un tratamiento térmico en atmósfera inerte a 2800°C, en el que realiza un alineamiento de las capas gráficas eliminando parte de sus imperfecciones.

3.2.1 Estudio de la oxidación covalente en medio ácido

Se realizaron tres tipos de funcionalizaciones, variando el ratio HNO₃/H₂SO₄. La estabilidad térmica de las NFC se determinó mediante la oxidación a temperatura programada (TPO). El residuo que queda finalmente corresponde al catalizador empleado en la formación de las nanofibras, es decir Ni/Al₂O₃. El tratamiento en fase líquida con un medio ácido purifica la NFC, eliminando parcialmente el contenido de catalizador presentes en ellas (Tabla 8). Se observa que a medida que aumenta la relación HNO₃/H₂SO₄, disminuye el contenido presente en la fibra.^{4,34}

Tabla 8. Porcentaje de catalizador de las NFC

Muestra	% Catalizador
NC-N1	2,72
NC-N1S1	3,66
NC-S1	7,55
NFC	19,11

La reactividad de las NFC con O₂ está altamente influenciada por la estructura que posee el material carbonoso.³⁵ La disminución en la temperatura de oxidación, en comparación con la NFC, indica la creación de defectos superficiales. Tras los tratamientos ácidos la temperatura a la cual se lleva a cabo la oxidación disminuye entre 30 y 60 °C (Figura 15).

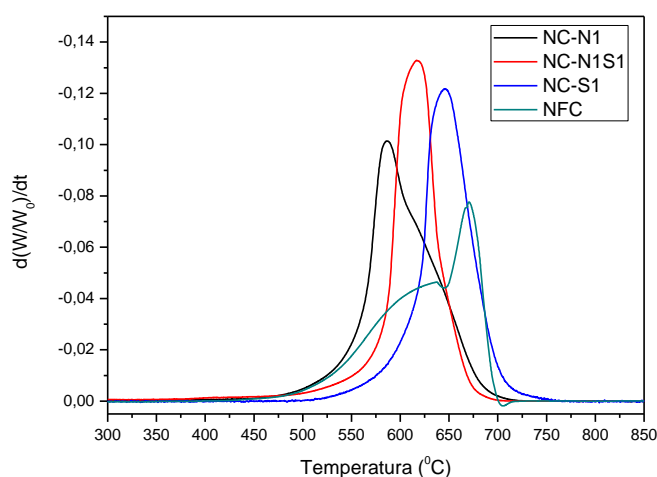


Figura 15. Perfil TPO en Aire- N₂ antes y después de la funcionalización

Hay que tener en cuenta que la presencia de níquel disminuye la temperatura de oxidación, ya que puede actuar de catalizador en la oxidación. Pero aun así, la diferencia de la temperatura de oxidación entre muestras, debe atribuirse a la diferencia a la naturaleza de los grupos funcionales introducidos en la superficie.³⁶

La química superficial de las NFC se determinó mediante TPD (Tabla 9). Los grupos ácidos se descomponen en CO₂ a bajas temperaturas (Figura 16 a) mientras que los grupos neutros se descomponen a altas temperaturas en CO (Figura 16 b).

La funcionalización con HNO₃/H₂SO₄ es la que más grupos oxigenados crea en la superficie de la fibra. La que se lleva a cabo con H₂SO₄ disminuye la cantidad total de grupos oxigenados en la NFC sin tratar, aunque se puede observar como este tratamiento elimina parcialmente parte de los grupos oxigenados originales en la NFC (principalmente, aquellos desorbido como CO a temperaturas inferiores a 600 °C) y crea otros más estables.

Tabla 9. Cantidades de CO y CO₂ desorbido en función del tipo de fibra

Tipo de fibra	mmol desorbidos CO/g	mmol desorbidos CO ₂ /g
NC-N1	0,943	0,406
NC-N1S1	1,050	0,519
NC-S1	0,359	0,058
NFC	0,337	0,080

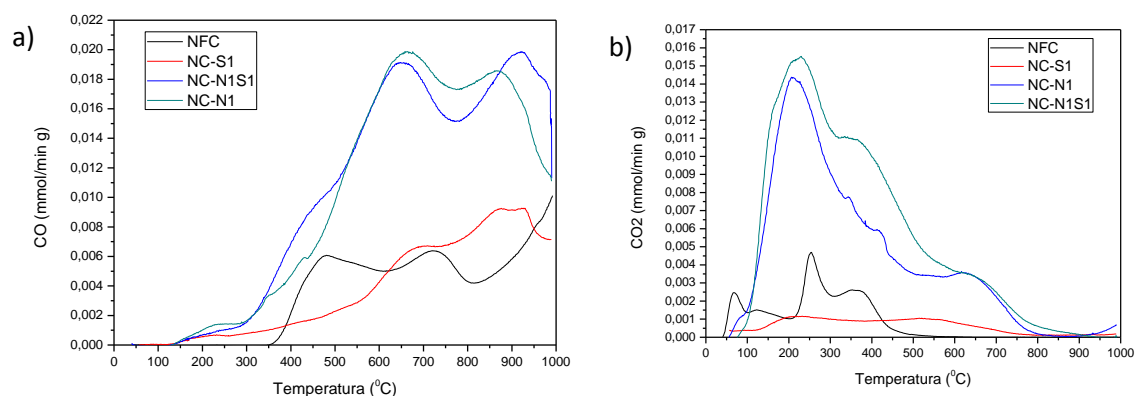


Figura 16. Perfiles de desorción de: a) CO y b) CO₂ de diferentes fibras

La aparición de CO₂ se puede dividir en tres contribuciones: ácidos carboxílicos (~300°C), anhídridos (~500°C) y lactonas (~700°C). Los grupos anhídridos generan simultáneamente la desorción de CO y CO₂, por lo que la señal que se obtiene sobre 500°C en la desorción de CO se debe en parte a la contribución de estos grupos.^{4,34,37}

La aparición de CO, a parte de la señal de los anhídridos, se corresponde a fenoles (~700°C) y a carbonilos/quinonas (~950°C), por orden ascendente de temperatura.^{4,37}

La caracterización de las propiedades texturales de las NFC se estudiaron mediante la fisorción de nitrógeno (Tabla 10) mientras que la distribución de tamaños de poro se muestra en la Figura 18. Lo primero que se observa es la similitud entre la CN-S1 y la NFC, ya que no hay apenas cambio en la superficie BET ni tampoco en la distribución de tamaños de poro. En cambio, cuando aumentamos la cantidad de HNO₃, se observa un aumento en la superficie BET, al igual que ocurre con el volumen de poros.

Tabla 10. Propiedades texturales de las NFC antes y después de la funcionalización

Muestra	S _{BET} (m ² /g)	V total de poro (cm ³ /g)
CN-N1	90,5	0,32
CN-N1S1	87,2	0,31
CN-S1	79,5	0,26
NFC	81,4	0,26

La tendencia en la distribución de tamaños de poro de las fibras muestra un cambio en la porosidad que puede ser debido a cambios en el entrecruzamiento de las fibras, pero en ningún caso la funcionalización modifica sustancialmente la estructura interna (Figura 17). El motivo de este aumento en comparación con la NFC original puede deberse a una destrucción parcial de la estructura debido al tratamiento, es decir las NFC sufren una disminución de su longitud dejando más espacio hueco entre ellas y aumentando la porosidad.⁴

Por tanto, la distribución de tamaños de poro indica que a mayor concentración de HNO₃ hay una mayor destrucción de la NFC, aumentando la superficie BET y el volumen de porosidad.

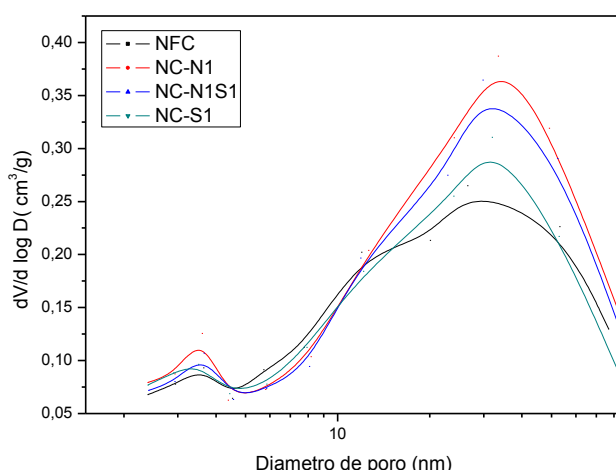


Figura 17. Distribución del tamaño de poro para las NFC con y sin funcionalización

3.2.2 Estudio del tratamiento a 600°C después de la funcionalización

Este tratamiento no modifica la porosidad de la fibra CN-N1S1 ni su purificación (resultados no mostrados), aunque sí modifica la química superficial.

Se contabilizó por TPD la eliminación de los grupos, ácidos y neutros, introducidos en la funcionalización (Tabla 11). La cantidad desorbida después del tratamiento disminuye, es decir, el tratamiento térmico elimina parcialmente grupos oxigenados creados en la funcionalización.

Tabla 11. Milimoles de CO y CO₂ desorbidos antes y después del tratamiento térmico a las CN-N1S1

Tipo de fibra	mmol desorbidos CO/g	mmol desorbidos CO ₂ /g
NC-N1S1	0,105	0,519
NC-N2@600	0,657	0,015

Todos los grupos anclados en la superficie que se desorben como CO y CO₂ antes de los 600°C han sido eliminados. Los perfiles de TPD en la Figura 18, muestran la eliminación total de carboxilos, anhídros y parcial de las lactonas. Permanecen los grupos fenólicos y los carbonilos/quinonas.

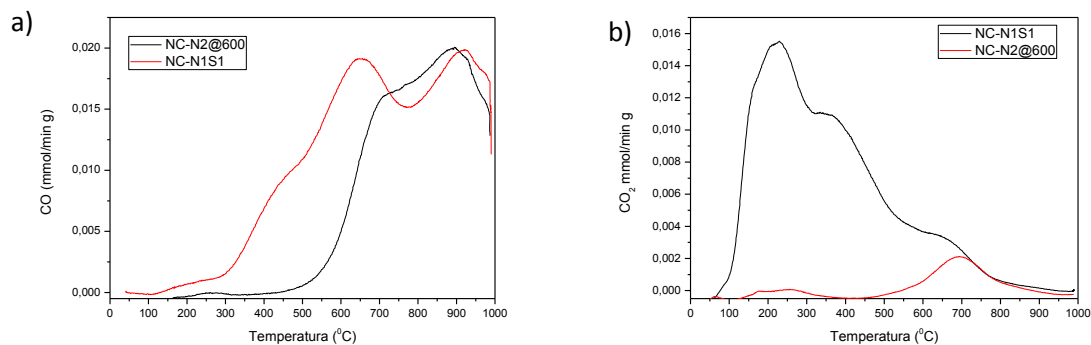


Figura 18. Perfiles de desorción de: a) CO y b) CO₂ antes y después del tratamiento térmico de la fibra CN-N1S1

3.2.3 Estudio de la grafitización

La cantidad de catalizador que se elimina mediante la grafitización se determinó por TPO, quedando un residuo de Ni/Al₂O₃ del 2,77%. La grafitización supone un aumento de 50°C en la temperatura de oxidación de la NF. Esto es debido a que la ordenación de los planos grafénicos aumenta la resistencia a la oxidación, al disminuir los defectos estructurales que presenta la NFC (Figura 19).^{11,38,39}

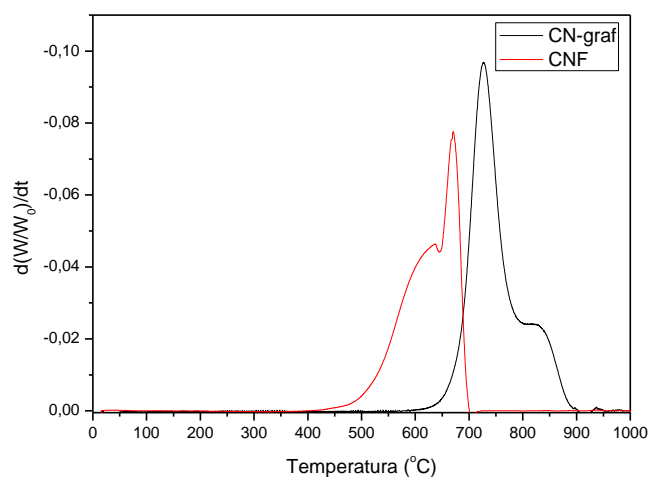


Figura 19. Perfiles de oxidación antes y después de la grafitización.

Para determinar los grupos oxigenados que están presentes en las fibras grafitizadas se realizó un TPD. Como se muestra en la Tabla 12, la grafitización elimina, casi en su totalidad, el oxígeno presente en la superficie de la NFC.

Tabla 12. Cantidades de CO y CO₂ desorbidos por la NFC y la NFC grafitizada

Tipo de fibra	mmol desorbidos CO/g	mmol desorbidos CO ₂ /g
NFC	0,337	0,814
NC-graf	0,126	0,232

La grafitización deja en la superficie de la NFC trazas de carboxilos y anhidos, el perfil de CO no presenta grupos ya que el pico a los 500°C es la desorción del grupo carboxilo que genera un mol de CO y otro de CO₂. (Figura 20)

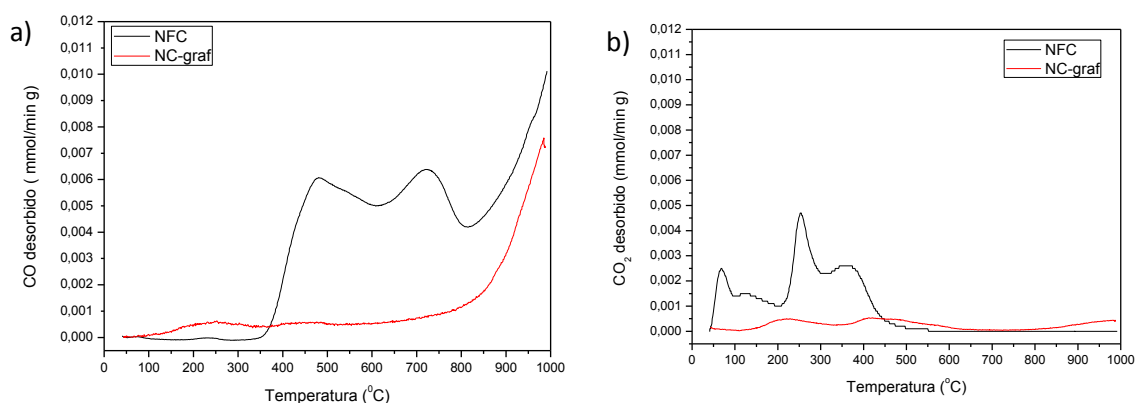


Figura 20. Perfiles de: a) CO y b) CO₂ desorbidos mediante TPD de las NFC y NC-graf

La grafitización provoca un efecto destructivo en la superficie BET, la principal causa es el reordenamiento que sufre la NFC eliminando los defectos superficiales y un aumento de cristalinidad (Tabla 13).³⁹

Tabla 13. Datos BET antes y después de la grafitización

Muestra	S _{BET} (m ² /g)	V total de poro (cm ³ /g)
NC-graf	53,6	0,39
NFC	81,4	0,26

La distribución de tamaños de poro muestra un acortamiento en la longitud de la NFC, como en tratamientos anteriores, pero también una modificación en la estructura interna. (Figura 21). El calentamiento hasta 2800°C al eliminar defectos superficiales y restaurar los enlaces C-C elimina parcialmente la porosidad interna de la NFC.³⁹

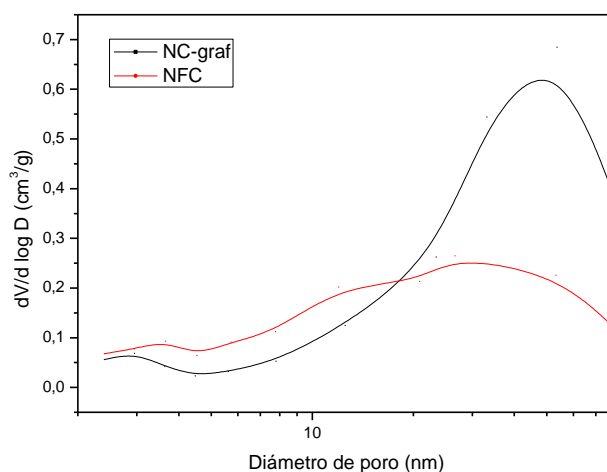


Figura 21. Distribución de tamaños de poro antes y después de la grafitización

3.3 Estudio y caracterización de materiales híbridos

Con el fin de determinar unas condiciones óptimas para el desarrollo de NFC recubiertas con MoS₂ se han estudiado dos factores determinantes en su preparación: la influencia del método de preparación del material híbrido y la influencia de la estructura superficial de las NFC.

3.3.1 Influencia del método de preparación

Las variables principales que se han modificado su preparación son la ruta de síntesis, la variación de la carga teórica, el gas y la temperatura utilizados en el postratamiento.

3.3.1.1 Influencia de la ruta de síntesis del material híbrido

El método de síntesis es una variable crítica en el proceso y para su estudio se han comparado 3 métodos: precipitación, impregnación húmeda, impregnación seca. Además, se ha preparado una muestra mediante mezcla física. En todos los caso se ha utilizado como material de partida la NC-N1S1. Las NFC recubiertas resultantes se han diseñado para que contengan una carga teórica de MoS₂ de 44% (26% de Mo). En el caso de la mezcla física se preparó con un 30% teórico. Después, se introduce la muestra en un reactor de lecho fijo con un flujo de H₂ a 450°C durante 4 horas.

La cantidad de Mo obtenida en los materiales híbridos sintetizados depende del método de síntesis utilizado. Esto es debido al diferente contacto entre el TMA y la NFC. En la Tabla 14 se muestran los resultados obtenidos en el ICP y EDX, en los que se observa que con el método de precipitación húmeda se obtienen cargas de Mo considerablemente inferiores a los métodos de precipitación e impregnación seca. En estos dos últimos casos, las cargas de Mo determinadas mediante ICP son ca. 23% de Mo, próximas al valor teórico calculado (26%).

Otro aspecto importante a tener en cuenta es la homogeneidad del recubrimiento de las NFC. La técnica EDX permite determinar el grado de homogeneidad de la superficie.

Los altos valores de desviación de %Mo obtenidos para las muestras Mo/NC-01 y Mo/NC-04, indica una superficie heterogénea en la que existen agregados de sulfuro de molibdeno, que posiblemente, no están anclados a la NFC.

Tabla 14. Porcentaje de molibdeno después de la síntesis del material híbrido

Método	Muestra	% Mo ICP	% Mo EDX
Precipitación	Mo/NC-01	23,36	29,67 ± 14,23
Impregnación húmeda	Mo/NC-02	7,94	8,42 ± 3,50
Impregnación seca	Mo/NC-03	23,09	20,52 ± 5,1
Mezcla física	Mo/NC-04	14,39	3,40 ± 18,12

Debido a la heterogeneidad del recubrimiento, los valores de %Mo determinados por EDX son menos precisos que los obtenidos por ICP; por ello, para cuantificar la cantidad de Mo presente en la muestra se hará referencia únicamente al porcentaje obtenido por ICP.

Además el EDX (Tabla 15) proporciona la información de la relación de S/Mo. Este tipo de síntesis permite obtener estructuras de MoS_x , en las que $2 < x < 3$, obteniendo resultados similares a lo descrito en la bibliografía.¹⁵

Una relación S/Mo superior a 3 puede indicar que parte del MoS_3 no se ha transformado a MoS_2 , como el caso de la mezcla física en la que coexisten ambas especies. Para el resto de síntesis se considera que todo el MoS_3 se ha transformado en MoS_2 .

Tabla 15. Resultados EDX: relación S/Mo y desviación de este.

Muestra	S/Mo
Mo/NC-01	2,6 ±0,27
Mo/NC-02	2,5 ±0,30
Mo/NC-03	2,6 ±0,27
Mo/NC-04	2,9 ±1,43

Para corroborar las hipótesis obtenidas mediante ICP y EDX, se llevó a cabo un estudio de la morfología de los materiales híbridos mediante microscopía electrónica.

Los resultados del SEM que se muestra a continuación permiten identificar los agregados de MoS_2 (que aparecen en un tono más claro), mientras que los tonos más oscuros pertenecen a las NFC.

La síntesis por precipitación (Figura 22 a) muestra la presencia de agregados de MoS_2 , los cuales no presentan sinergia con las NFC, tal y como se había deducido del EDX.

Por otra parte, destaca el método por impregnación en vía seca en la que se observa una superficie homogénea sin la presencia de agregados de MoS_2 (Figura 22 c).

El método por impregnación húmeda presenta una estructura entre los dos casos opuestos (Mo/NC-01 y Mo/NC-03), apreciándose agregados no muy grandes que no presentan sinergia con la NFC, Figura 22 b.

No se realizaron medidas SEM/TEM de la mezcla física ya que al consistir solamente en una mezcla, no se espera que haya recubrimiento de la NFC.

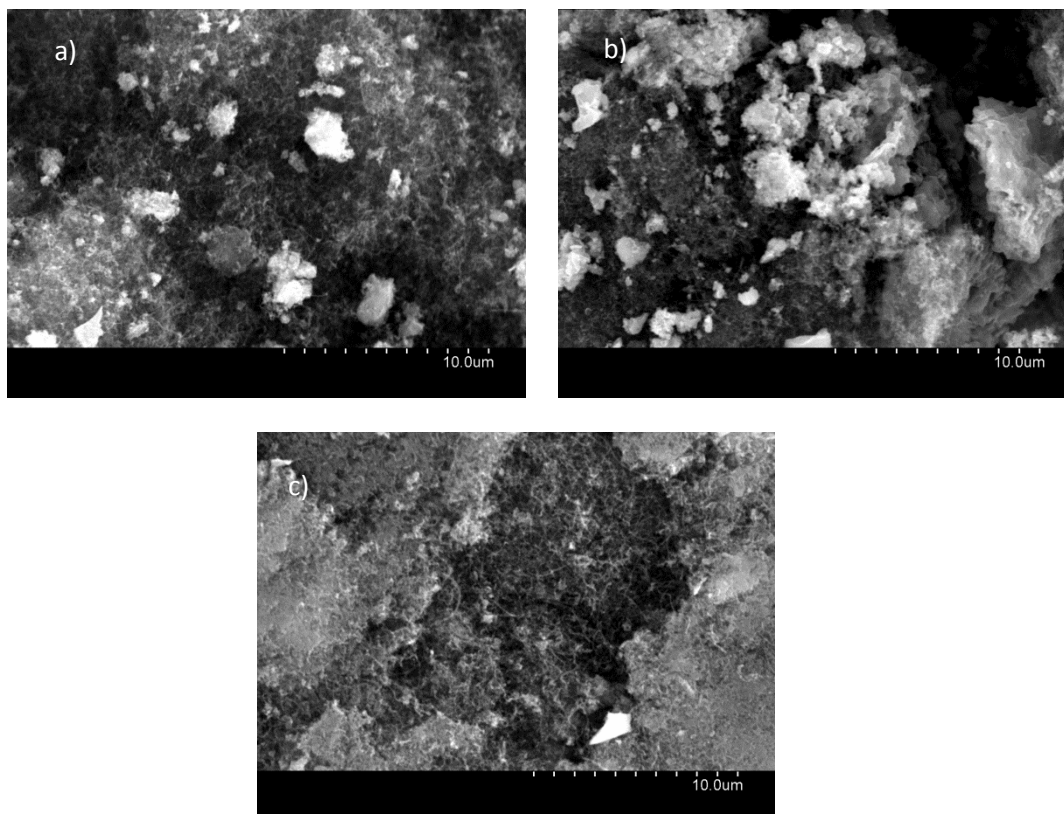


Figura 22. Efecto de los diferentes métodos de recubrimiento de las NFC tratadas: a) Mo/NC-02, b) Mo/NC-03 y c) Mo/CN-03

Las imágenes obtenidas por TEM muestran las estructuras tubulares de las NFC, en un color grisáceo, recubiertas de láminas de MoS_2 , que aparece con un color más oscuro.

En la muestra Mo/NC-01, se obtiene un recubrimiento parcial de la NFC, observándose la presencia de NFC sin recubrir.

El MoS_2 está localizado en lugares puntuales (señalados con flechas), generando estructuras de 2-3 apilamientos, Figura 23.

Las referencias bibliográficas que estudian la síntesis por este método asegura que todas las fibras se encuentran recubiertas, en mayor o menor medida, por láminas de MoS_2 .^{25,26}

En este caso, el peor recubrimiento puede deberse a la formación de agregados de MoS_2 (tal y como reveló el estudio SEM), que a su vez es el resultado de una peor interacción de la disolución de ATM con las NFC, en comparación de otros trabajos en los que se usan principalmente CNT.

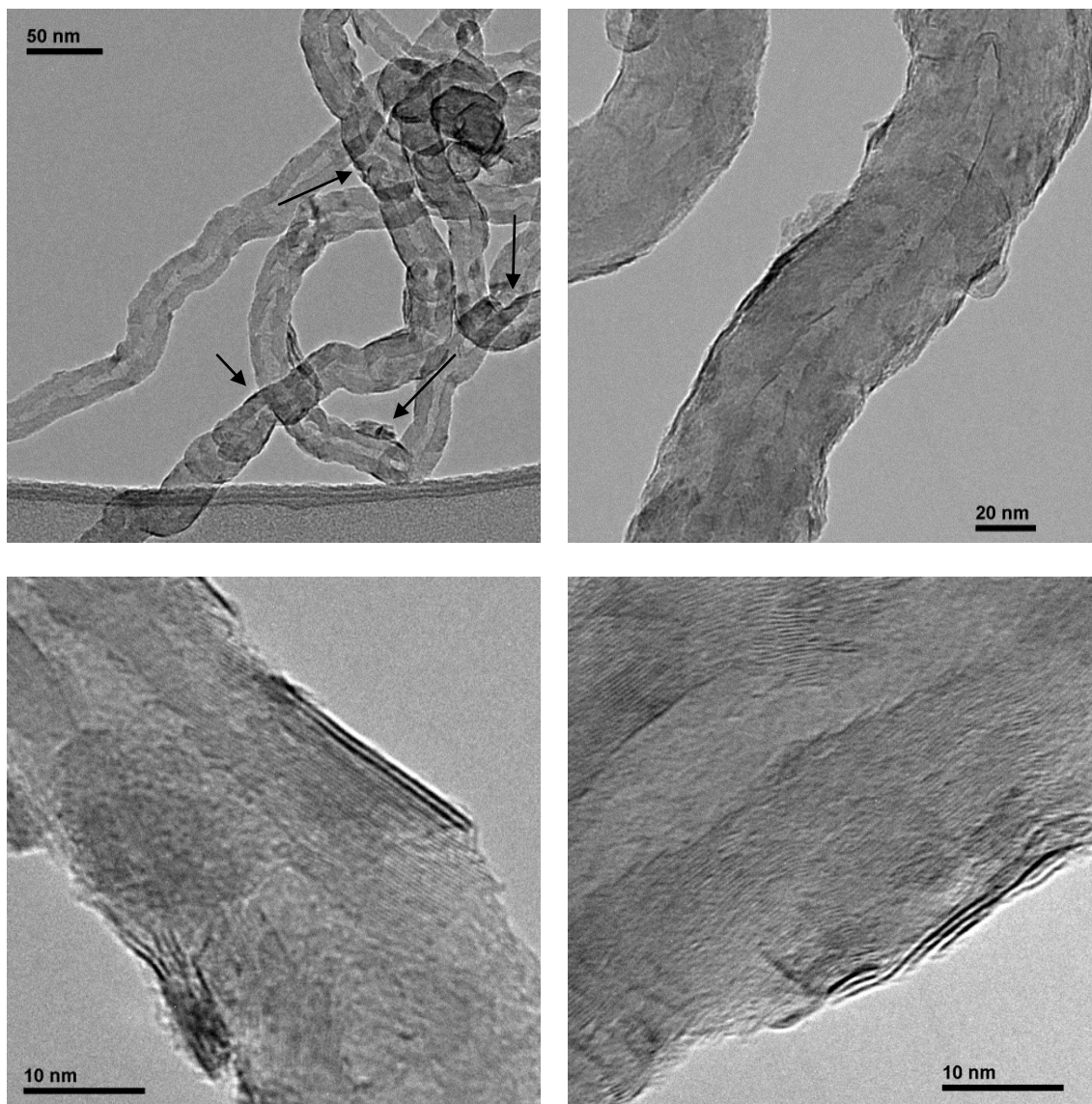


Figura 23. Imagen TEM del material híbrido Mo/CN-01 a) 50000X, b) 100000X y c y d) 200000X

En la muestra Mo/NC-02 se observa un recubrimiento parcial o incluso inexistente en algunas fibras. Las imágenes obtenidas validan los resultados obtenidos por ICP/EDX que muestran poco MoS₂, muy disperso a lo largo de la NFC (Figura 24).

El método de impregnación vía húmeda no alcanza los valores esperados de un recubrimiento monocapa a lo largo de toda la NFC.²⁸

Al igual que ocurría en el caso anterior, la poca carga que se ha conseguido incorporar a la NFC puede deberse a un pobre contacto entre las NFC y la disolución de ATM. Cabe destacar que se modificaron varios parámetros de este método de síntesis (tiempo de impregnación, temperatura de impregnación, uso de surfactantes) sin que se consiguiera incrementar la cantidad de Mo incorporado a la fibra.

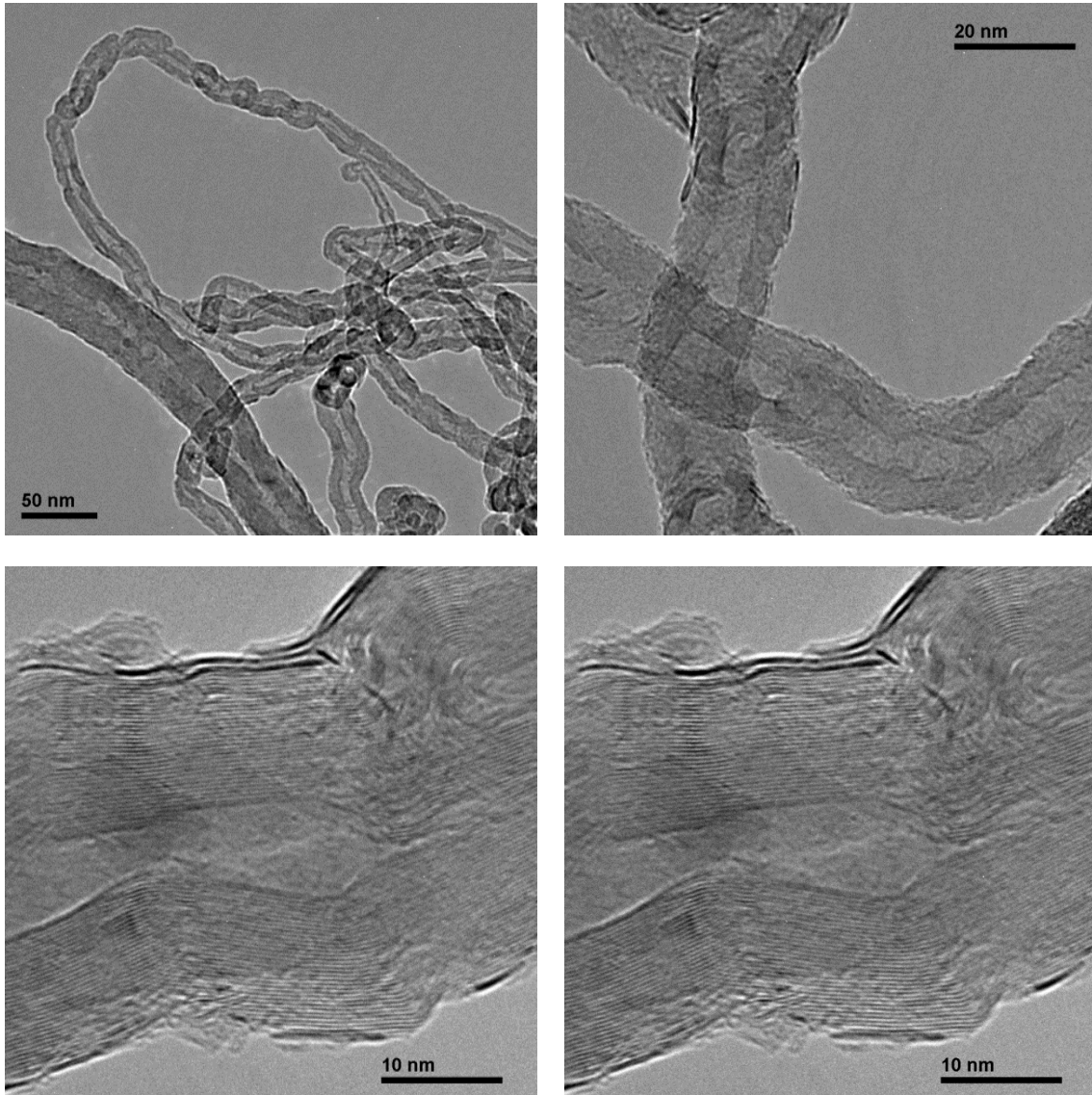


Figura 24. Imagen TEM del composite Mo/CN-02 a 50,20 y 200000X

Por último la muestra Mo/NC-03 (Figura 25), al contrario que las dos anteriores, presenta un recubrimiento casi homogéneo de las fibras, en capas superpuestas de 2-4 láminas de MoS_2 . Este método de síntesis mejora el contacto entre el TMA y la NFC, generando láminas más largas.

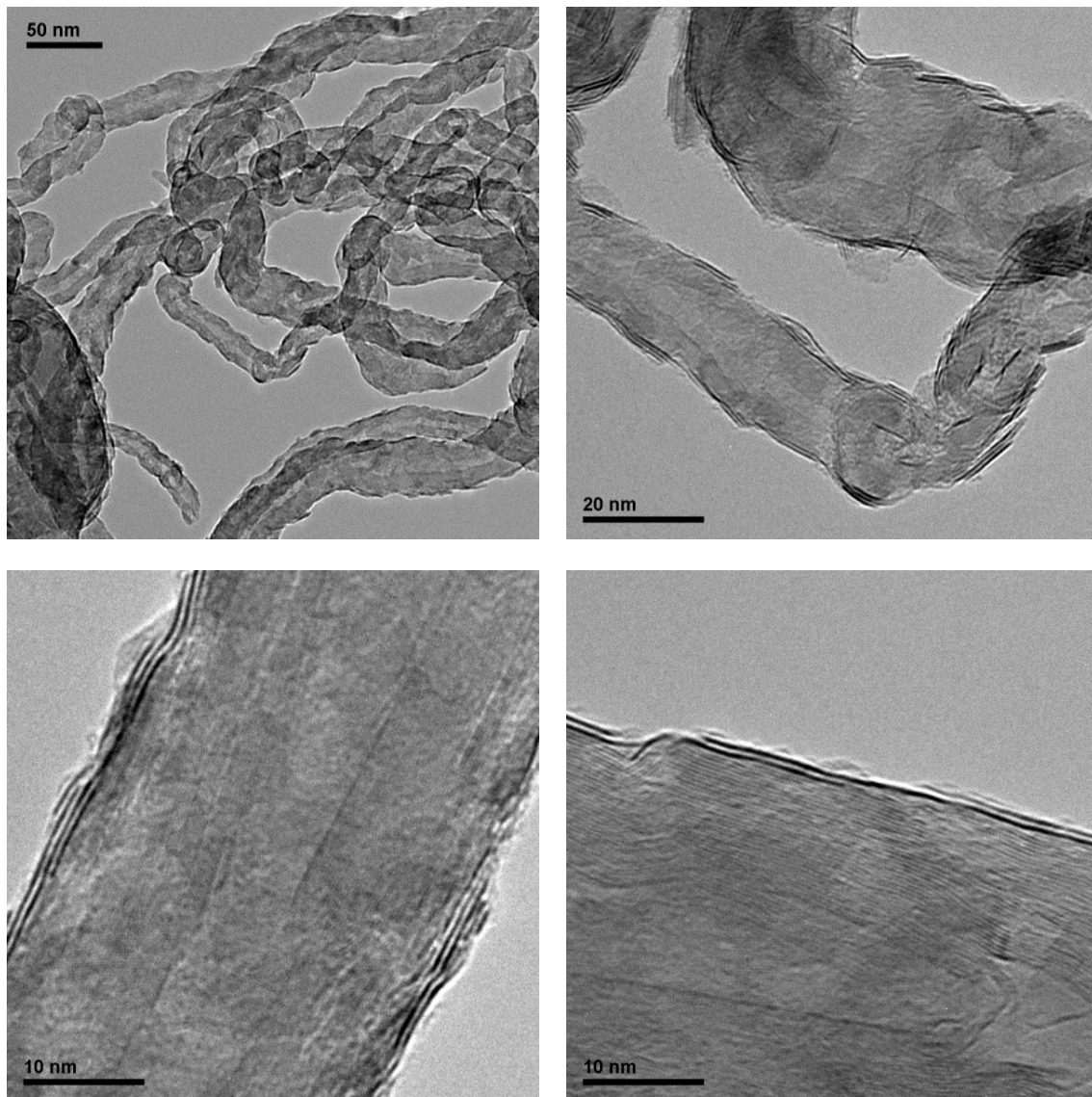


Figura 25. Imagen TEM del composite Mo/CN-03 a 50,20 y 200000X

El XRD permite conocer las estructuras cristalinas, es decir, si el molibdeno se ha oxidado o se encuentra en forma de MoS_2 . El MoS_3 al ser un material amorfo no puede ser cuantificado por esta técnica.⁴⁰

A través de los difractogramas XRD (Figura 26) se determina que, las muestras Mo/NC-01, Mo/NC-03 y MoNC-04 presentan señales de MoS_2 , MoO_2 y C, mientras que la Mo/NC-02 no presenta señales del óxido. Una de las causas de la presencia de MoO_2 puede ser, la oxidación del material híbrido cuando se pone en contacto con la atmósfera.

El carbono presenta un pico a 26° característico del C(002), el MoS_2 presenta picos a 14° , 34° y 59° , mientras que el MoO_2 da señal a 37° y a 54° . La señal del MoS_2 ha sido estudiada en la bibliografía, la presencia del primer pico proporciona el apilamiento de capas de MoS_2 , mientras que los otros dos picos proporcionan información del tamaño de cristal en la dirección paralela al eje de la fibra, por lo que una mayor intensidad en dichos picos es indicativa del grado de recubrimiento de la NFC.^{26,41,42}

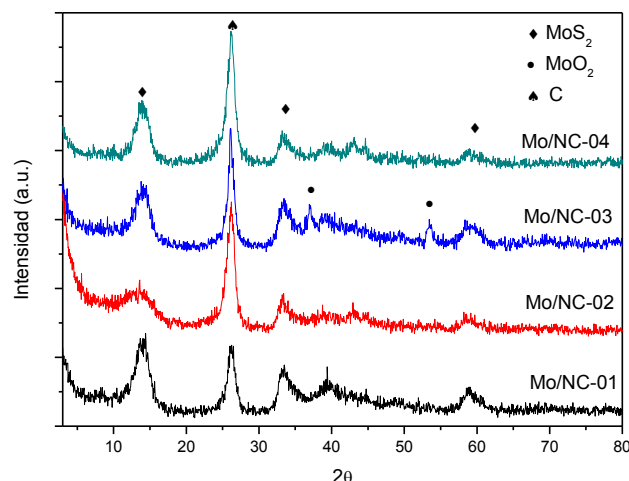


Figura 26. Espectros XRD de las muestras Mo/CN-01, Mo/CN-02, Mo/CN-03 y Mo/CN-04

La estructura cristalina que presentan las muestras fue determinada mediante XRD, para ello se ajusta la curva del MoS₂ ca. 14° que corresponde al índice cristalográfico 002 (Tabla 16). El tamaño de cristal obtenido ronda los 3,5 nm excepto el caso de Mo/CN-02 en el que se obtiene un valor inferior, 2,1 nm. Sin embargo, el XRD no permite determinar el grado de recubrimiento de las NFC, debido a la ausencia de reflexiones bien definidas en otras direcciones cristalográficas.

Tabla 16. Tamaño de cristal del MoS₂ medido por XRD según el método de síntesis

Muestra	Tamaño de cristal medido por XRD
Mo/CN-01	3,6 nm
Mo/CN-02	2,1 nm
Mo/CN-03	3,5 nm
Mo/CN-04	3,9 nm

A partir de los resultados obtenidos, se puede concluir que el mejor método para la síntesis de materiales híbridos es el método de impregnación por vía seca. El método de impregnaciones sucesivas proporciona un mejor recubrimiento y una carga de Mo acorde a la cantidad introducida.

3.3.1.2 Influencia del postratamiento en fase gas

Otro de los factores relevantes a la hora de definir el método de síntesis es la forma de obtención del sulfuro de molibdeno a partir de su precursor, TMA. En el apartado anterior, la etapa de descomposición térmica se llevó a cabo en atmósfera de H₂.

En esta sección, además del tratamiento con H₂, se ha variado el tratamiento de descomposición utilizando una corriente de: N₂ (atmósfera inerte), o una atmósfera de H₂/H₂S, todas ellas a 450°C. Este tratamiento se ha aplicado a las muestras preparadas mediante el método de impregnación en vía seca, con una carga de 26% de Mo.

En primer lugar, la NCF se impregna con el TMA hasta conseguir la carga teórica requerida. A continuación, la sal se descompone en MoS_3 entre los $120\text{-}260^\circ\text{C}$ siguiendo la reacción 1.³⁰

Luego a más alta temperatura, entre $300\text{-}820^\circ\text{C}$, se produce la descomposición del MoS_3 a MoS_2 siguiendo la reacción 2.²⁷

Debido a que no se ha variado la forma de impregnación el contenido total de Mo determinado por ICP en las muestras está entre el 23-24% (Tabla 17), pero ese molibdeno no se encuentra de la misma forma en todas las muestras.

En la Figura 27 se representa los perfiles de pérdida de peso obtenidos en termobalanza de las muestras impregnadas con la misma cantidad de Mo, utilizando una corriente de N_2 o de H_2 .

Debido a la modificación de la atmósfera, la descomposición no se lleva a cabo de igual manera. Se observa que con una corriente de N_2 es necesaria una mayor temperatura para conseguir la descomposición completa del TMA en MoS_2 . Sin embargo, la descomposición de TMA en un flujo de hidrógeno ocurre a temperaturas mucho menores, observándose que prácticamente no hay pérdida de peso a temperaturas superiores a 375°C . Para más información sobre la transformación del TMA en diferentes atmósferas consultar el Anexo B.2 y Anexo B.3.

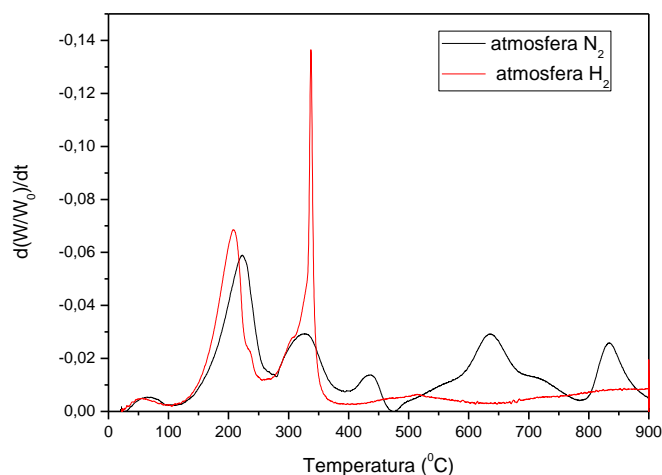


Figura 27. Reducción realizada al TMA en diferentes atmósferas

Los resultados por EDX (Tabla 17) muestran un exceso de azufre en la muestra Mo/NC-07. Al trabajar con una atmósfera rica en azufre, es posible que parte de este se queda retenido en las imperfecciones de las NFC y del MoS_2 .

Otro dato relevante es el alto valor de la desviación S/Mo calculada por EDX que presenta la muestra Mo/NC-08. Este dato recoge de manera indirecta la dispersión, es decir, la muestra Mo/NC-08 posee una superficie menos homogénea.

Tabla 17. Porcentaje de molibdeno obtenido mediante ICP, relación S/Mo por EDX

Gas	Muestra	% Molibdeno	S/Mo (EDX)
Hidrógeno	Mo/NC-03	23,09	2,6 ±0,2
Sulfhídrico/ Hidrógeno	Mo/NC-07	23,03	5,7 ±0,6
Nitrógeno	Mo/NC-08	23,55	2,8 ±0,9

El XRD muestra que el tratamiento con nitrógeno (Mo/NC-08) presenta una señal de MoO₂ intensa y definida, lo que significa que mucha parte del Mo impregnado se encuentra como óxido en vez de como sulfuro (Figura 28).

Las muestras Mo/NC-03 y Mo/NC-08 presentan picos de MoS₂, C y MoO₂ mientras que la Mo/NC-07 sólo contiene MoS₂ y C. Esto se debe a que la atmósfera provoca una sulfidación del material proveyéndolo de posibles oxidaciones atmosféricas.

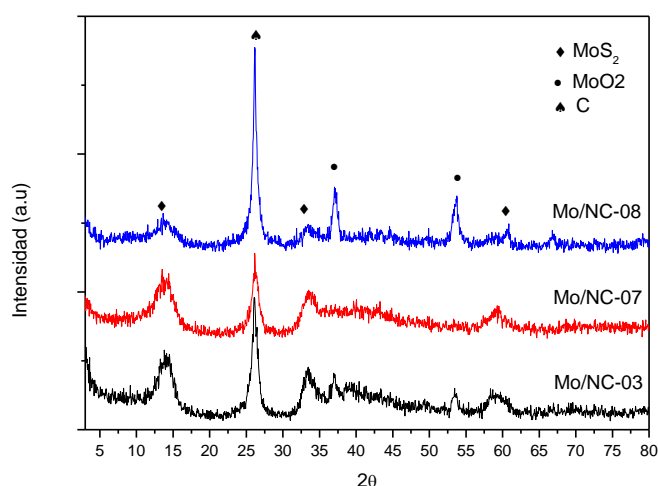


Figura 28. Estructura cristalina del material híbrido en función del gas utilizado para la reducción del TMA

Para estas tres muestras Mo/NC-03, Mo/NC-07 y Mo/NC-08, en las que se considera una existencia homogénea de la superficie debido al buen contacto entre el TMA y la NFC que proporciona el método, se puede relacionar el tamaño de cristal del MoS₂ con el apilamiento de las láminas alrededor de la NFC.

Después de los cálculos necesarios mostrados en el anexo B.4 se puede estimar que las muestras Mo/CN-07 y Mo/CN-08 están formadas por 2-3 láminas. (Tabla 18)

Tabla 18. Tamaño de cristal obtenido por XRD según el gas utilizado para la reducción.

Muestra	Tamaño de cristal medido por XRD
Mo/NC-03	3,5 nm
Mo/NC-07	2,6 nm
Mo/NC-08	2,7 nm

La obtención de todos estos resultados permitió concluir que el tratamiento con H₂ a 450°C era el más adecuado para la realización de los materiales híbridos.

3.3.1.3 Influencia de la temperatura de reducción

De acuerdo a la bibliografía, se ha observado que la formación de estructuras de MoS₂ con mayor orden cristalográfico (picos mejor definidos) permite obtener mejores resultados en baterías. Para mejorarla se realizó una reducción con hidrógeno a 600°C durante 4 horas.⁴³

Este experimento se denotó como Mo/NC-17. Se empleó la misma fibra (CN-N1S1) para llevar a cabo la impregnación por vía seca con una carga introducida del 23% de Mo.

El EDX de la muestra Mo/NC-17 muestra un aumento en la relación S/Mo a 3,2 con una desviación del 0,3. Este dato reporta una mala transformación del MoS₃ a MoS₂, aunque se introduzca la misma cantidad de molibdeno no se consigue una mayor cantidad de MoS₂.

El incremento de temperatura de reducción, no conlleva el aumento significativo en el tamaño de cristal, es decir un mayor orden cristalográfico (Tabla 19).

Tabla 19. Tamaño de cristal en función de la temperatura de reducción

Muestra	Temperatura de reducción (°C)	Tamaño de cristal medido por XRD
Mo/NC-03	450	3,5 nm
Mo/NC-17	600	3,8 nm

Las imágenes obtenidas por TEM, muestran un recubrimiento de las NFC pobre (Figura 29 c), aunque existen láminas de MoS₂ presentan poca longitud y apilamientos 3-5 láminas (Figura 29 d).

En la Figura 29 b se muestra una ampliación, en la que se observa como las NFC aparecen recubiertas de partículas MoS₃ (señaladas con una flecha negra).

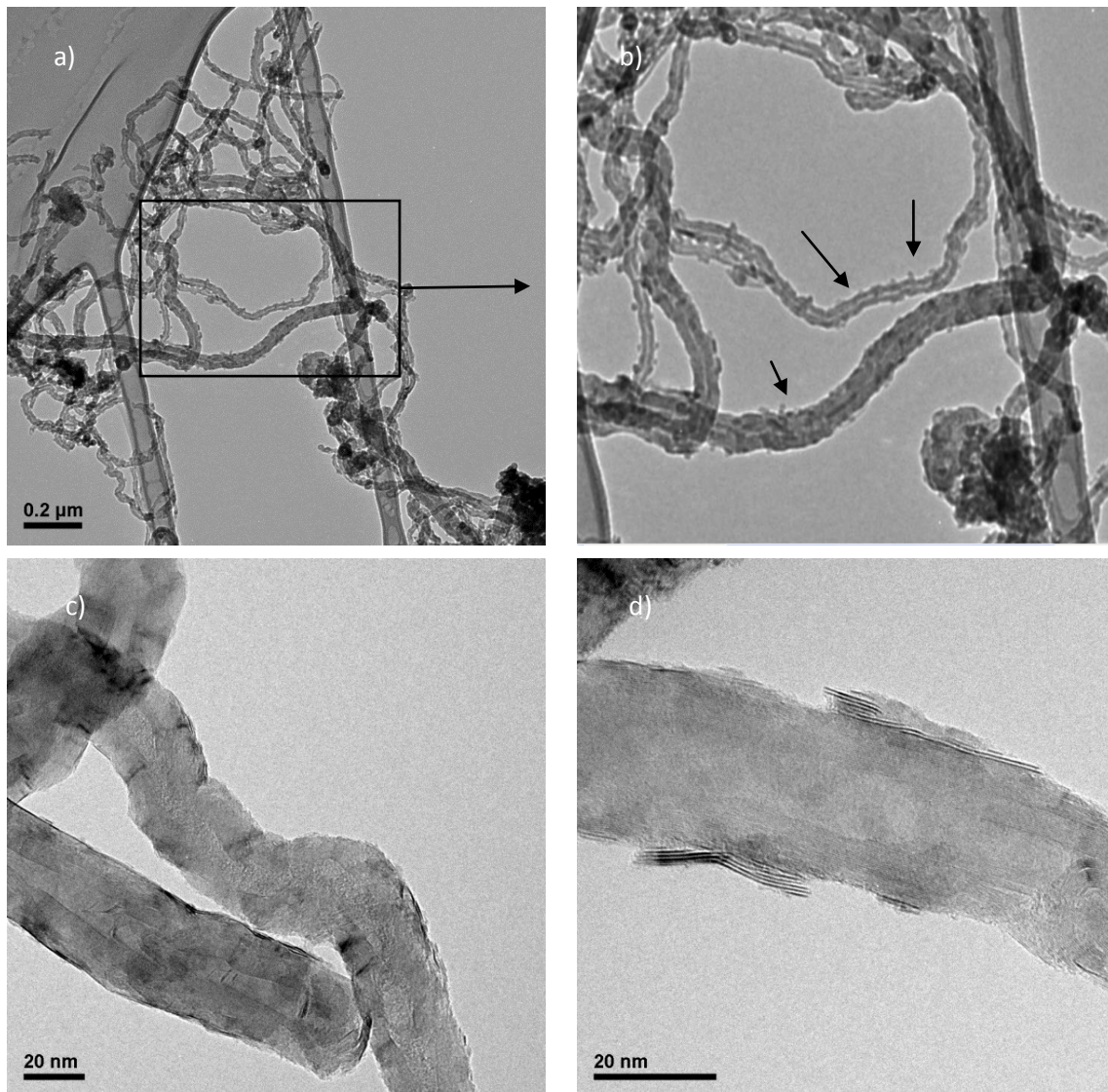


Figura 29. Imágenes TEM a diferentes aumentos de las Mo/NC-17: a) a 200 nm, b) detalle de la imagen a, c y d) a 100000X.

Una de las causas más probables de la mala transformación del MoS_3 es la forma en el postratamiento con gas. Para conseguir la temperatura de 600°C en el reactor, se hizo pasar una corriente de N_2 y una vez alcanzado se redujo con H_2 .

La reducción de TMA con N_2 a 600°C pudo provocar la sinterización del MoS_3 impidiendo que el H_2 realizara la descomposición de toda la partícula.

Debido a estos resultados no se continuó realizando la caracterización de esta muestra, puesto que la modificación esperada no fue conseguida.

3.3.1.4 Influencia de la carga de Molibdeno

Se realizó una muestra con el fin de doblar la cantidad de Mo introducido en la NC-N1S1, se consiguió aumentar la carga teórica hasta un 63% en vez del 44% de las otras muestras. Para su descomposición se utilizó H_2 a $450^\circ C$ y se denotó como Mo/NC-10.

La relación S/Mo fue determinada por EDX, los resultados muestran un ratio de 3,37 con una dispersión de 0,4. Valores tan altos afirman la presencia de MoS_3 mal reducido a MoS_2 .

La cristalinidad de la muestra por XRD es de 3,1 nm, inferior a la obtenida por Mo/NC-03 cuyo valor es 3,5 nm (Figura 30). La disminución en la intensidad de pico del C (002) es producida por el apantallamiento que sufre debido a la mayor carga de MoS_2 , esta disminución viene confirmada por la bibliografía.^{44,45}

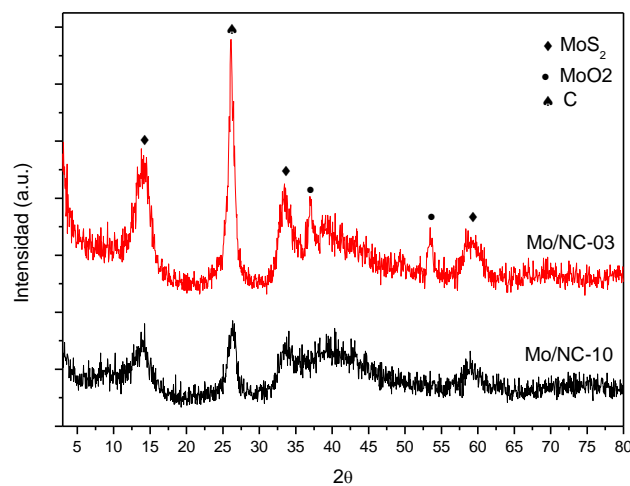


Figura30. Espectro XRD obtenido al cambiar la carga

La Figura 31 muestra las imágenes de la Mo/NC-10 obtenidas mediante TEM. Al aumentar la carga se genera la saturación de la NFC en puntos localizados, señalados con una flecha en la Figura 31 a, dejando partes de la NFC sin recubrir.

Debido a estos apilamientos, la transformación de TMA a MoS_2 no se llevó a cabo de la misma manera que en el caso de las otras muestras. Sin embargo, se forman apilamientos muy grandes, llegando hasta 7 láminas de MoS_2 . (Figura 31 c)

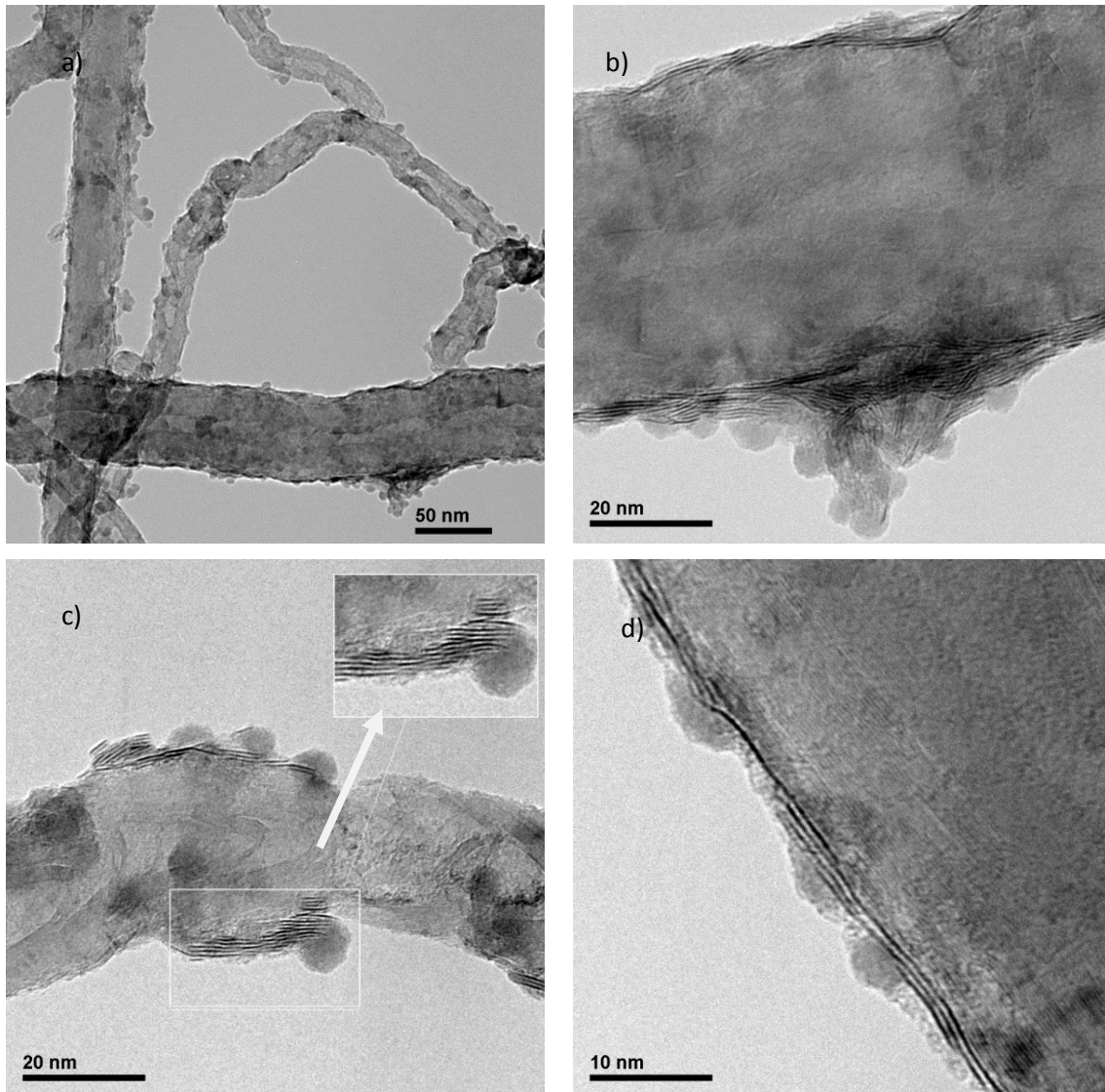


Figura 31. Imágenes TEM de la muestra Mo/NC-10 a diferentes aumentos: a) 50000X, b y c) 100000X y d) 200000X

3.3.2 Influencia de la estructura superficial de las nanofibras de carbono

Otro de los aspectos fundamentales en el recubrimiento de las fibras es la capacidad de estas a interactuar con el TMA, siendo una de las principales causas de este hecho la naturaleza de la superficie de las NFC.

Con el objetivo de modificar la química superficial de las NFC, se han tratado las fibras con diferentes métodos: oxidación covalente en medio ácido, grafitización y tratamiento térmico a 600°C después de la funcionalización. La carga introducida es de 23% de Mo ya que se preparó por vía seca con la misma cantidad de TMA.

La relación obtenida por EDX entre el Mo/S se presenta en la Tabla 20. Se obtiene MoS_x ($2 < x < 3$) excepto en el caso de la fibra $\text{CN-N}_2@600$ cuyo valor supera la relación S/Mo de 3. La dispersión de las NC-N1 presenta una superficie heterogénea, indicada por el mayor valor de la desviación estándar, a diferencia del resto de muestras.

Tabla 20. Porcentaje de molibdeno introducido en las muestras en función de la NFC utilizada

Tipo de fibra utilizada	Muestra	S/Mo	$\sigma(S/Mo)$
Nítrico + Sulfúrico al 50% (NC-N1S1)	Mo/NC-03	2,6	0,27
Sólo nítrico (NC-N1)	Mo/NC-13	2,7	1,4
Sólo sulfúrico (NC-S1)	Mo/NC-14	2,9	0,5
Grafitizada (NC-graf)	Mo/NC-15	2,7	0,3
N1S1 a 600°C con N ₂	Mo/NC-16	3,5	0,2

La superficie de la NFC es muy importante a la hora de promover la oxidación del Mo. El XRD de las muestras, Figura 32, revela que los grupos creados mediante la funcionalización influyen en la oxidación del Mo.

Las fibras NC-S1 y NC- N₂@600 no presentan MoO₂, al contrario que las CN-N1 y CN-N1S1; una posible causa es la diferencia química superficial de estas muestras. Por tanto, se puede concluir que la creación de grupos neutros y lactonas en la superficie de la NFC favorecen la oxidación del Mo.

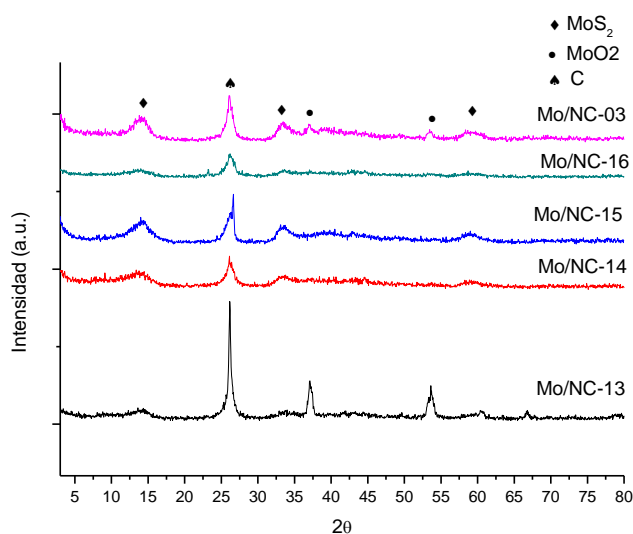


Figura 32. Espectros XRD de diferentes NFC tratadas recubiertas con MoS₂

Las diferencias en el tamaño de cristal muestran distinto número de láminas de MoS₂ recubriendo la NFC (Tabla 21). En el caso de la Mo/NC-13 la inexistencia de señal de MoS₂ a 14,4° evidencia un recubrimiento monocapa mientras que el resto de fibras presenta un apilamiento de 2-3 capas de MoS₂.

Tabla 21. Tamaño de cristal para materiales híbridos con diferentes fibras de partida

Muestra	Tamaño de cristal medido por XRD
Mo/NC-03	3,5 nm
Mo/NC-13	<2 nm
Mo/NC-14	2,3 nm
Mo/NC-15	2,4 nm
Mo/NC-16	2,4 nm

La Figura 33 a muestra la imagen TEM tomada de la Mo/NC-13 a 50000X, que muestra unas NFC con muchos defectos superficiales y sin recubrimiento laminar. La Figura 33 b, presenta pequeños agregados de MoS₂ a lo largo de la NFC, estos agregados son tan pequeños que en pocos casos forman estructuras laminares.

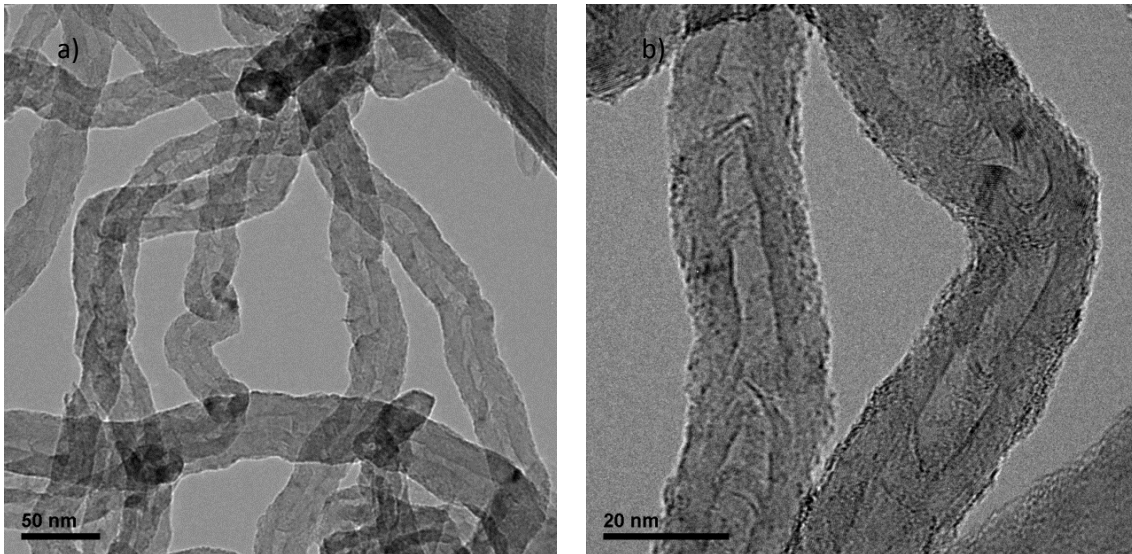


Figura 33. Imágenes TEM de la muestra Mo/NC-13: a) 50000X y b) 100000X

Lo mismo ocurre con la muestra Mo/NC-14, hay que incrementar los aumentos a 200000X para poder detectar las trazas de MoS₂ que no se encuentran en forma de lámina, Figura 34.

Esto no concuerda con los datos obtenidos del XRD en el tamaño de cristal, pero si observamos la Figura 32, vemos que la señal de MoS₂ presenta un pico ancho y poco definido no muy fiable para el cálculo del número de láminas.

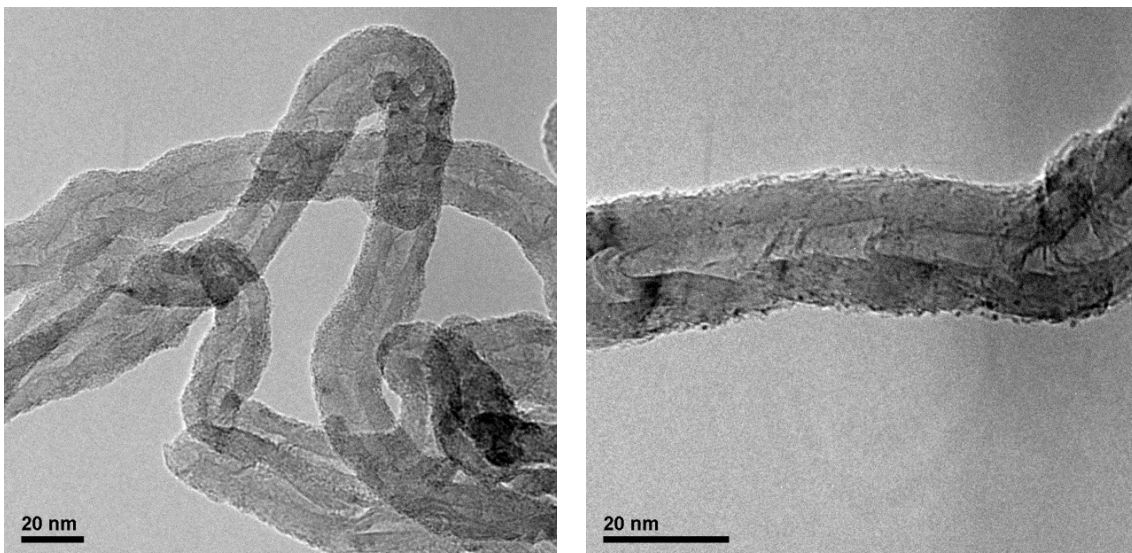


Figura 34. Imágenes TEM de la muestra Mo/NC-14 a 100000X

La eliminación de los grupos oxigenados creados por la funcionalización, la muestra Mo/NC-16, ayudo a la formación laminar del MoS₂ (Figura 35 b). Se generaron apilamientos de 3-4 láminas, pero no se consiguió una distribución homogénea a lo largo de las NFC (Figura 35 a).

Sorprende el número de láminas de MoS₂ que recubren la NFC ya que el cálculo del número y el espectro obtenido por XRD no dan indicios de este hecho. Sin embargo, este hecho puede explicarse teniendo en cuenta que el XRD muestra una media de todos los valores recogidos en la muestra. Si observamos con detenimiento la Figura 35 b, se observa muy poco recubrimiento en las NFC por lo que el cálculo se ve muy influenciado por la falta de homogeneidad de la muestra.

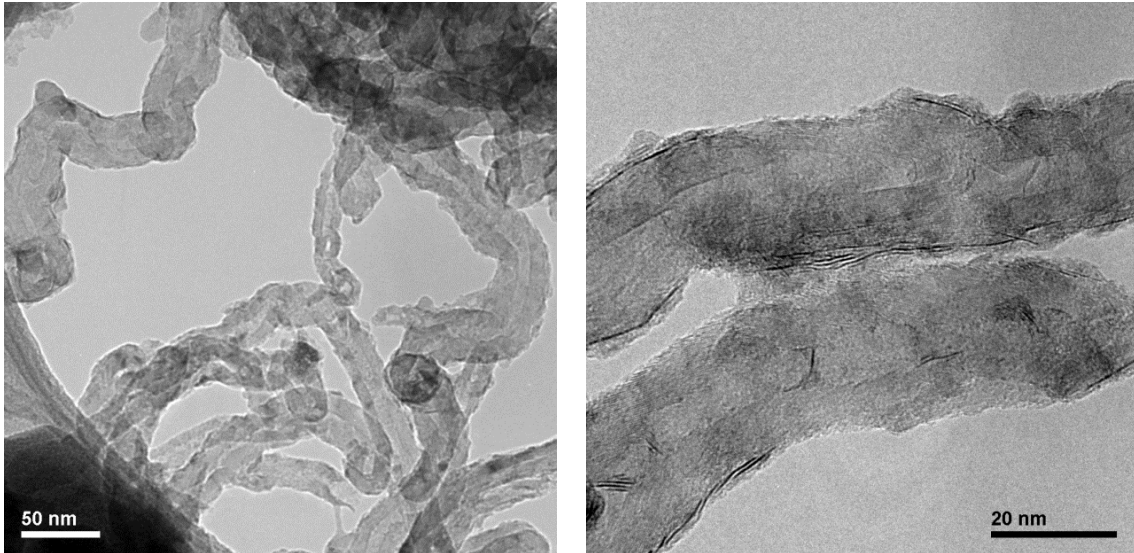


Figura 35. Imágenes de la NC-N₂@600 impregnada con MoS₂, Mo/NC-16

La impregnación después de la grafitización, Figura 36, muestra un recubrimiento laminar con MoS₂ de la NFC en casi toda su longitud, con apilamientos de 2-3 láminas de MoS₂.

Si se observa detenidamente la señal obtenida por XRD de las muestras Mo/NC-03 y Mo/NC-15, se aprecia que ambas presentan unos picos con la misma intensidad y la misma forma por lo que no es de extrañar su buen recubrimiento y formación laminar del MoS₂. La longitud de las láminas MoS₂ es larga, cortándose cuando llega una imperfección. Se deduce, que una estructura sin tantas imperfecciones ayuda a la formación de la estructura laminar del MoS₂.

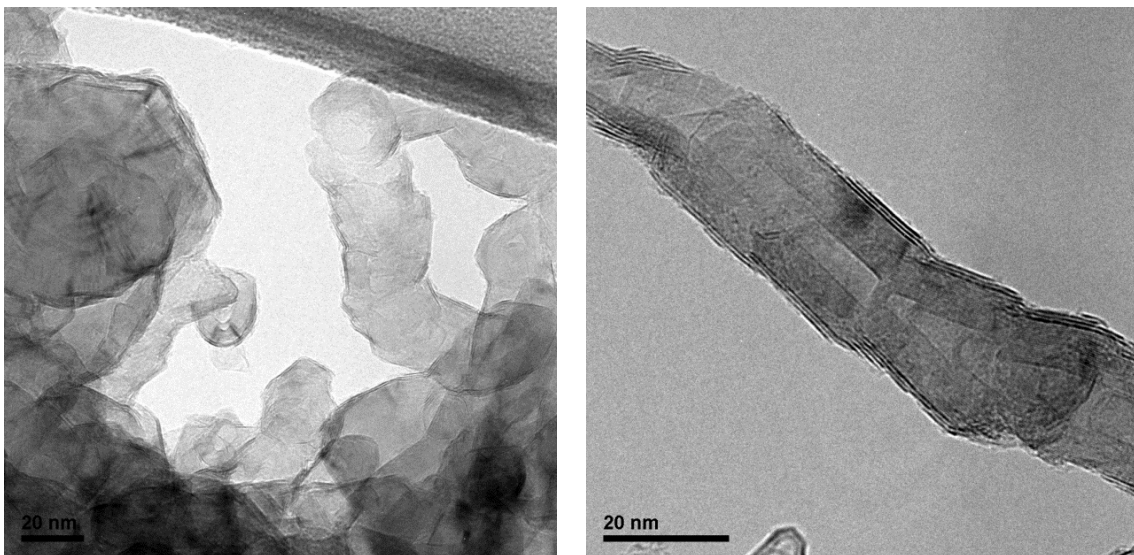


Figura 36. Imagen TEM de la CN-graf impregnada con MoS₂, Mo/NC-15

3.4. Comportamiento como ánodo de los materiales híbridos en la batería ion litio.

Una vez caracterizados los materiales híbridos, se procede a su evaluación como ánodo en una batería ion litio según las propiedades determinadas por la caracterización. Los resultados muestran la capacidad de descarga en función del número de ciclos, para comparar su capacidad de descarga máxima y su ciclabilidad.

La ciclabilidad es el comportamiento del ánodo a lo largo de los ciclos de carga y descarga. Debido a la descomposición de este y a la formación de una capa pasivante, se ve disminuida la capacidad con respecto al primer ciclo.

La capacidad de descarga máxima es la capacidad que tiene el ánodo en el primer ciclo, ya que posteriormente se ve disminuida.

3.4.1 Ánodos de NFC, MoS₂ o una mezcla de ambos

En primer lugar, se lleva a cabo un estudio del comportamiento de cuatro tipos de muestra: la Mo/05 que sólo posee MoS₂, la NC-N1S1 y dos mezclas físicas, Mo/NC-04 (30% carga) y la Mo/NC-09 (10% carga).

En la Tabla 22 se muestra la capacidad de descarga máxima de estos materiales, el MoS₂ debido a su estructura presenta una mayor capacidad para intercalar Li⁺ que las NFC. Los datos obtenidos son similares los de capacidad de carga teórica encontrados en la bibliografía.

Tabla 22. Capacidad máxima de las muestras Mo/05 y NC-N1S1

Muestra	Capacidad máxima (mAh/g)
Mo/05	808
NC-N1S1	364

Sin embargo, en la Figura 37 vemos que la muestra Mo/05 tiene menos ciclabilidad que la NC-N1S1, es decir, el MoS₂ se deforma en mayor medida impidiendo el intercambio de iones con la disolución.

Si se añade un material carbonoso, por ejemplo las NC-N1S1, al MoS₂ se obtiene una mejora en la ciclabilidad del ánodo, como son las muestras Mo/NC-04 y Mo/NC-09. Por lo tanto, la mezcla física de ambos materiales evita la descomposición del ánodo frente al tiempo.

Esta menor deformación del MoS₂ se aprecia comparando la Mo/NC-04 y Mo/NC-09, la que contienen una mayor cantidad de MoS₂ (Mo/NC-04) presenta un perfil que mejora el trabajo de la NC-N1S1 como ánodo, mientras que la que contiene menos cantidad presenta un perfil muy similar a las NC-N1S1.

Los mejores resultados de la muestra Mo/NC-04 en la ciclabilidad y la capacidad sobre la Mo/NC-09 demuestran que la adición de carbono mejora las propiedades del MoS₂ tal y como afirma la bibliografía.^{14,22}

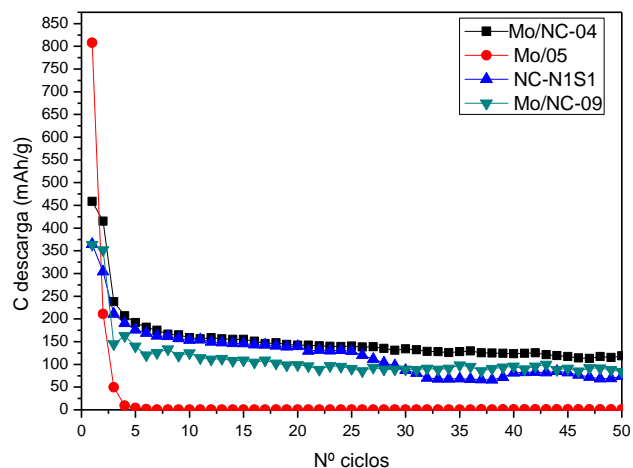


Figura 37. Capacidad de descarga del MoS₂, NC-N1S1 y las mezclas físicas Mo/NC-04 y Mo/NC-09

3.4.2 Ánodos de materiales híbridos

En esta sección se van a tratar dos tipos diferentes de contacto entre el MoS₂ y la NFC. Para ello se han elegido dos muestras: una en la que el contacto entre ellas es simplemente físico (Mo/NC-04) y la otra en la que se ha determinado que existe un recubrimiento del MoS₂ (Mo/NC-03).

Estas muestras se han elegido debido a que poseen una cantidad similar de MoS₂ (~30% carga).

Los resultados en la Figura 38, muestran un aumento en la estabilidad cuando el MoS₂ se encuentra recubriendo la NFC a cuando se encuentra mezclado. La mejora en la ciclabilidad de la Mo/NC-03 se debe al refuerzo que genera la NFC en la estructura tubular del MoS₂, impidiendo su deformación y mejorando sus propiedades a través del tiempo.

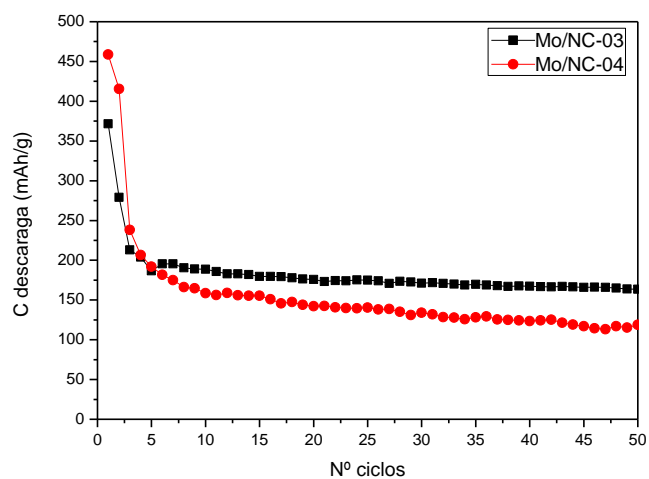


Figura 38. Comportamiento del material híbrido comparado con la mezcla física en una batería ion litio.

3.4.3 La presencia de S/Mo mayores a 3 en el ánodo

Se ha visto en la caracterización de los materiales obtenidos la presencia en muchos casos de MoS_3 coexistiendo con las láminas de MoS_2 y también, en el caso del postratamiento con $\text{H}_2/\text{H}_2\text{S}$ la existencia de azufre anclado a la NFC o a las láminas de MoS_2 .

El MoS_3 es un material amorfo que se emplea como cátodo en baterías, por lo que su simple presencia ya provoca un empeoramiento en el resultado de estas como muestra la Figura 39.⁴⁶ Este hecho puede verse en las muestras Mo/NC-07, Mo/NC-16 y Mo/NC-10. Todas obtienen unos resultados de ciclabilidad muy bajos, siendo la capacidad casi nula a partir del ciclo número 12.

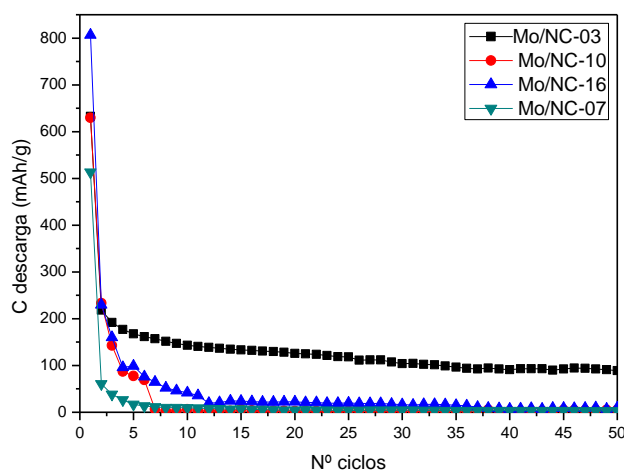


Figura 39. Resultados en la batería ion litio cuando existe MoS_3

3.4.4 La presencia de óxidos en el ánodo

En la caracterización de los materiales híbridos se han dado casos en los que se ha formado MoO_2 , para determinar si la existencia del óxido modifica la forma de trabajo en la batería se ha seleccionado la muestra Mo/NC-03 y Mo/NC-08.

La aparición de MoO_2 en la NFC puede atribuirse a la diferencia de grupos superficiales creados en la funcionalización. Grupos carboxílicos, anhídridos y lactonas favorecen una oxidación del Mo, mientras que la ausencia de ellos previene su formación. Sin embargo la formación de MoO_2 no tiene porqué ser un inconveniente ya que se puede utilizar como ánodo en las baterías ion litio.⁴⁷

Para conocer el comportamiento del MoO_2 en las baterías, se han realizado mediciones de la capacidad de descarga en función del número de ciclos de las muestras Mo/NC-08 frente a la Mo/NC-03, debido a que los resultados obtenidos en la caracterización confirman la similitud estructural del material híbrido para esas muestras, Figura 40.

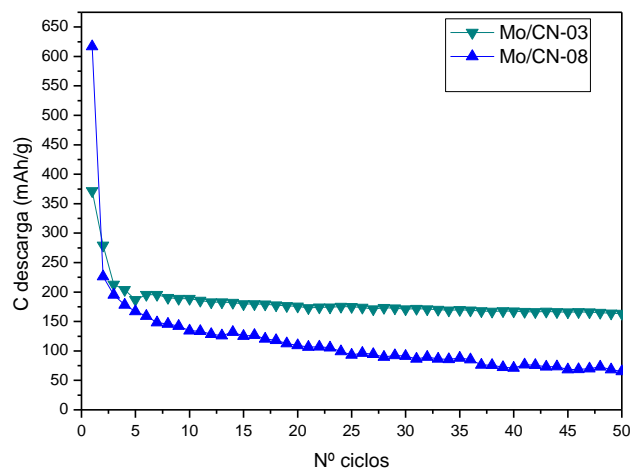


Figura 40. Resultados de la batería cuando existe óxido en el material híbrido

La presencia de MoO_2 en la muestra Mo/NC-08 provoca un descenso en la ciclabilidad del ánodo al compararla con Mo/NC-03, ambas con la misma carga de Mo y producidas por el mismo método. Una de las causas puede deberse a que la capacidad de descarga del MoO_2 es menos estable frente al tiempo que la del MoS_2 .

Por lo que la formación de MoO_2 en la muestra, evita la total conversión del Mo presente en el TMA a MoS_2 , es decir parte del Mo del TMA va a óxido cambiando la cantidad de MoS_2 que recubre la NFC y disminuyendo la ciclabilidad.

3.4.5 La sinergia entre láminas de MoS_2 y la NFC

También se compararon en la batería los dos mejores recubrimientos obtenidos con sus NFC de partida. Los resultados de caracterización de los materiales híbridos aseguran que los mejores recubrimientos con MoS_2 son los de las muestras Mo/NC-03 y Mo/NC-15 (Figura 41).

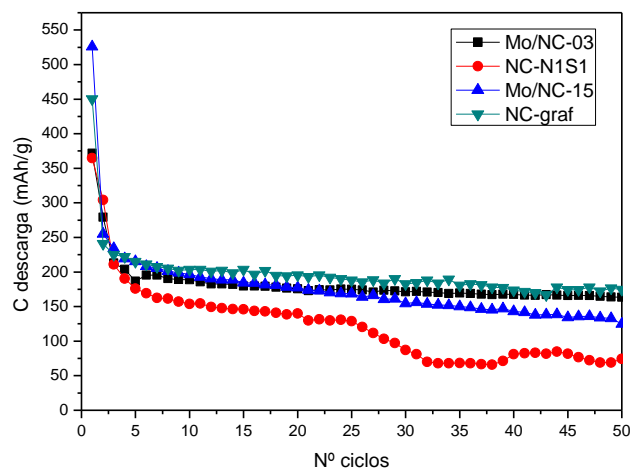


Figura 41. Influencia de la sinergia del material híbrido en la batería ion litio

Las dos muestras presentan unas curvas similares, para ver si existe una mejora al recubrir la fibra se han comparado las muestras con su fibra de partida, NC-N1S1 y la NC-graf.

Al compararlas se observa que el recubrimiento con MoS_2 de la NC-graf no aporta mejoras al comportamiento de la fibra de partida en la batería,

Cuando se comparara la NC-graf con su material híbrido correspondiente, Mo/NC-15, sorprende la gran diferencia entre ambos. El material híbrido muestra un comportamiento peor que el material grafitico. Una de las causas más probables es la ausencia de grupos oxigenados en la NC-graf que permiten una fuerte interacción de las láminas de MoS_2 con la NFC. Por eso una vez captados los iones Li^+ de la disolución por la Mo/NC-15, el MoS_2 del recubrimiento sufre una deformación e impide el flujo de iones.

Sin embargo la NC-N1S1, que posee grupos en su superficie, muestra una mejora cuando está recubierto que cuando no lo está. Los resultados en la batería ion litio determinaron la importancia de los grupos oxigenados en la sinergia del material híbrido.

4. CONCLUSIONES

En este apartado se resumen las conclusiones principales extraídas del trabajo desarrollado a lo largo de la memoria. En función de los objetivos se ha dividido en tres partes, la síntesis del material híbrido, su funcionamiento en las baterías ion litio y se ha aportado la línea de investigación a realizar posteriormente en función de esas conclusiones.

4.1 La síntesis del material híbrido

Se consiguió realizar con éxito el recubrimiento de nanofibras de carbono (NFC) con sulfuro de molibdeno. Para la obtención de un material homogéneo la variable crítica es el contacto entre la NFC y el tiomolibdato de amonio (TMA).

De los métodos empleados para el recubrimiento, el óptimo es la impregnación en vía seca, obteniendo mejores resultados que la precipitación o la vía húmeda. Este método produce materiales homogéneos, es fácil y reproducible.

Se ha estudiado por primera vez la influencia de los grupos oxigenados superficiales de la NFC en el recubrimiento. Los grupos oxigenados que se forman en la funcionalización refuerzan la interacción entre la NFC y las láminas de MoS_2 . El inconveniente es que la presencia de grupos neutros y lactonas en la superficie de la NFC favorecen la oxidación del Mo.

La NC-N1S1 con una superficie más imperfecta que la NC-graf contiene láminas más pequeñas, por lo que la estructura superficial de la NFC también afecta al recubrimiento. A menor grado de imperfecciones se consiguen mayores longitudes de las láminas de MoS_2 .

Por lo tanto, la estructura superficial determina dos variables incompatibles para el recubrimiento, por una parte la generación de grupos oxigenados ayuda a la deposición del TMA, pero por otra, una estructura sin imperfecciones promueve a la creación de láminas más largas.

Ambas modificaciones a la estructura superficial de la NFC, la grafitización y el tratamiento de funcionalización al 50% en volumen, producen unos materiales híbridos casi homogéneos con un alto porcentaje de recubrimiento de las NFC y unos apilamientos de 2-4 láminas de MoS_2 .

El gas utilizado en el postratamiento para la descomposición del TMA y la temperatura a la que se lleva a cabo la reducción son dos variables ligadas. En el caso de la atmósfera inerte se necesita mucha más temperatura para conseguir MoS_2 que en el caso de la atmósfera reductora. Por otro lado, la utilización de H_2S produce la eliminación del MoO_2 y deja la superficie de la NFC sulfidada; sin embargo la presencia de sulfhídrico produce una menor cristalinidad y la presencia de azufre en exceso.

La carga de Mo también influye en el recubrimiento; un exceso de la misma produce la saturación de la fibra, lo que impide una buena transformación del TMA a MoS_2 .

El estudio de todas estas variables ha determinado como método óptimo la impregnación. El método de síntesis óptimo es vía seca, con una carga del 44% teórico de MoS_2 , utilizando H_2 para la reducción del a 450°C del TMA.

4.2 Materiales híbridos como ánodos en baterías ion litio

En relación a los resultados obtenidos en las baterías ion litio se han determinado que los grupos oxigenados creados en la superficie de la fibra mediante la oxidación covalente en medio ácido, no modifican el comportamiento de la NFC como ánodo. Las diferencias obtenidas en los resultados de la batería ion litio cuando existe recubrimiento deben atribuirse al MoS_2 .

Las medidas realizadas en las baterías confirman que la adición de sulfuro de molibdeno a las NFC provoca una mejora en la ciclabilidad de las NFC, siendo mejor cuando el sulfuro de molibdeno se encuentra recubriendo la NFC.

Para muestras con la misma cantidad de MoS_2 sintetizado por el mismo procedimiento, la batería muestra un mal comportamiento si existe una relación S/Mo superior a 3. El MoS_3 que aun no se ha transformado a MoS_2 disminuye la ciclabilidad e inhibe al ánodo.

La presencia de óxidos en el ánodo no modifica su comportamiento, pero impide la captación del Li^+ por el MoS_2 (el MoO_2 también es capaz de retirarlos del medio) lo que disminuye el efecto del recubrimiento y provoca una peor ciclabilidad.

Las láminas de MoS_2 pueden deformarse si no existe una interacción fuerte entre ellas y la NFC, por lo que tiene que existir una sinergia para provocar una mejora en la ciclabilidad.

4.3 Líneas futuras

Aunque el recubrimiento con MoS_2 supone una mejora del comportamiento de las NFC como ánodo en la batería de ion-litio, no se consiguen superar los resultados de los ánodos comerciales empleados en este tipo de dispositivos.

A la luz de estos resultados, en trabajos futuros de investigación se estudiará la síntesis de NFC con estructuras superficiales menos imperfectas, como las que presentan los nanotubos de carbono, para su posterior recubrimiento con MoS_2 y evaluación en la batería.

Se continuará con el estudio de la creación de grupos ácidos para encontrar un óptimo que permita la buena sinergia entre los materiales y evite la formación de MoO_2 . Al igual que la generación de grupos oxigenados en la fibra grafitizada para aumentar la sinergia.

En lo que respecta a la preparación del material híbrido, se probaría la síntesis hidrotermal que por motivos instrumentales no se pudo llevar a cabo. También sería conveniente, el estudio de la carga máxima capaz de introducir en la NFC al igual que el tiempo de contacto con el gas reductor, para determinar el tiempo que es necesario para la completa transformación del TMA en función de la cantidad.

5. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. DE JONG, K. P. & GEUS, J. W. Carbon Nanofibers: Catalytic Synthesis and Applications. *Catal. Rev.* **42**, 481–510 (2000).
2. Serp, P., Corrias, M. & Kalck, P. Carbon nanotubes and nanofibers in catalysis. *Appl. Catal. Gen.* **253**, 337–358 (2003).
3. Zhu, J., Holmen, A. & Chen, D. Carbon Nanomaterials in Catalysis: Proton Affinity, Chemical and Electronic Properties, and their Catalytic Consequences. *ChemCatChem* **5**, 378–401 (2013).
4. Calvillo, L. *et al.* Study of the Surface Chemistry of Modified Carbon Nanofibers by Oxidation Treatments in Liquid Phase. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **9**, 4164–4169 (2009).
5. De Llobet, S., Pinilla, J. L., Lázaro, M. J., Moliner, R. & Suelves, I. Catalytic decomposition of biogas to produce H₂-rich fuel gas and carbon nanofibers. Parametric study and characterization. *Int. J. Hydrog. Energy* **37**, 7067–7076 (2012).
6. Li, Y., Li, D. & Wang, G. Methane decomposition to CO_x-free hydrogen and nano-carbon material on group 8–10 base metal catalysts: A review. *Catal. Today* **162**, 1–48 (2011).
7. Sahoo, N. G., Rana, S., Cho, J. W., Li, L. & Chan, S. H. Polymer nanocomposites based on functionalized carbon nanotubes. *Prog. Polym. Sci.* **35**, 837–867 (2010).
8. Rashidi, A. M. *et al.* Modification of single wall carbon nanotubes (SWNT) for hydrogen storage. *Int. J. Hydrog. Energy* **35**, 9489–9495 (2010).
9. Jang, S.-M. *et al.* Preparation of a carbon nanofiber/natural graphite composite and an evaluation of its electrochemical properties as an anode material for a Li-ion battery. *New Carbon Mater.* **25**, 89–96 (2010).
10. Tibbetts, G. G., Lake, M. L., Strong, K. L. & Rice, B. P. A review of the fabrication and properties of vapor-grown carbon nanofiber/polymer composites. *Compos. Sci. Technol.* **67**, 1709–1718 (2007).
11. Cameán, I. *et al.* Graphitized carbon nanofibers for use as anodes in lithium-ion batteries: Importance of textural and structural properties. *J. Power Sources* **198**, 303–307 (2012).
12. Patole, A. S. *et al.* Self assembled graphene/carbon nanotube/polystyrene hybrid nanocomposite by in situ microemulsion polymerization. *Eur. Polym. J.* **48**, 252–259 (2012).
13. Guo, G., Hong, J., Cong, C., Zhou, X. & Zhang, K. Molybdenum disulfide synthesized by hydrothermal method as anode for lithium rechargeable batteries. *J. Mater. Sci.* **40**, 2557–2559 (2005).
14. Das, S. K., Mallavajula, R., Jayaprakash, N. & Archer, L. A. Self-assembled MoS₂-carbon nanostructures: influence of nanostructuring and carbon on lithium battery performance. *J. Mater. Chem.* **22**, 12988 (2012).
15. Shi, Y. *et al.* Self-assembly of hierarchical MoS_x/CNT nanocomposites (2 < x < 3): towards high performance anode materials for lithium ion batteries. *Sci. Rep.* **3**, (2013).
16. Wang, C., Li, D., Too, C. O. & Wallace, G. G. Electrochemical Properties of Graphene Paper Electrodes Used in Lithium Batteries. *Chem. Mater.* **21**, 2604–2606 (2009).
17. Yoo, E. *et al.* Large Reversible Li Storage of Graphene Nanosheet Families for Use in Rechargeable Lithium Ion Batteries. *Nano Lett.* **8**, 2277–2282 (2008).
18. Subramanian, V., Zhu, H. & Wei, B. High Rate Reversibility Anode Materials of Lithium Batteries from Vapor-Grown Carbon Nanofibers. *J. Phys. Chem. B* **110**, 7178–7183 (2006).
19. Yoon, S.-H. *et al.* Novel carbon nanofibers of high graphitization as anodic materials for lithium ion secondary batteries. *Carbon* **42**, 21–32 (2004).
20. Kreizman, R. *et al.* Synthesis of Core-Shell Inorganic Nanotubes. *Adv. Funct. Mater.* **20**, 2459–2468 (2010).
21. Dominko, R. *et al.* Dichalcogenide Nanotube Electrodes for Li-Ion Batteries. *Adv. Mater.* **14**, 1531–1534 (2002).

22. Bindumadhavan, K., Srivastava, S. K. & Mahanty, S. MoS₂-MWCNT hybrids as a superior anode in lithium-ion batteries. *Chem. Commun.* **49**, 1823–1825 (2013).
23. 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. *Catal. Today* **116**, 271–280 (2006).
24. Pinilla, J. L. *et al.* A novel rotary reactor configuration for simultaneous production of hydrogen and carbon nanofibers. *Int. J. Hydrog. Energy* **34**, 8016–8022 (2009).
25. Tai, S.-Y. *et al.* Few-layer MoS₂ nanosheets coated onto multi-walled carbon nanotubes as a low-cost and highly electrocatalytic counter electrode for dye-sensitized solar cells. *J. Mater. Chem.* **22**, 24753–24759 (2012).
26. Koroteev, V. O. *et al.* Growth of MoS₂ layers on the surface of multiwalled carbon nanotubes. *Inorg. Mater.* **43**, 236–239 (2007).
27. Liu, K.-K. *et al.* Growth of Large-Area and Highly Crystalline MoS₂ Thin Layers on Insulating Substrates. *Nano Lett.* **12**, 1538–1544 (2012).
28. Liu, H. J., Feng, Y., Ding, K. W., Huang, S. Y. & Qian, G. Synthesis and characterization of molybdenum disulfide/multi-walled carbon nanotube coaxial nanotubes. *Surf. Coat. Technol.* **213**, 202–206 (2012).
29. Shang, H., Liu, C., Xu, Y., Qiu, J. & Wei, F. States of carbon nanotube supported Mo-based HDS catalysts. *Fuel Process. Technol.* **88**, 117–123 (2007).
30. Brito, J. L., Ilija, M. & Hernández, P. Thermal and reductive decomposition of ammonium thiomolybdates. *Thermochim. Acta* **256**, 325–338 (1995).
31. Condon, J. B. in *Surf. Area Porosity Determ. Physisorption* (Condon, J. B.) 29–53 (Elsevier Science, 2006). at <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780444519641500042>
32. Condon, J. B. in *Surf. Area Porosity Determ. Physisorption* (Condon, J. B.) 55–90 (Elsevier Science, 2006). at <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780444519641500054>
33. 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**, 87–97 (1998).
34. Zhou, J.-H. *et al.* Characterization of surface oxygen complexes on carbon nanofibers by TPD, XPS and FT-IR. *Carbon* **45**, 785–796 (2007).
35. Jamaluddin, A. S., Truelove, J. S. & Wall, T. F. Intrinsic reactivity of carbons to oxygen. *Fuel* **62**, 484–486 (1983).
36. Sebastián del Río, D. Estructura y propiedades de las nanofibras de carbono. Aplicación como soporte de electrocatalizadores. (2011). at <http://digital.csic.es/handle/10261/37707?locale=es>
37. Figueiredo, J. ., Pereira, M. F. ., Freitas, M. M. . & Órfão, J. J. . Modification of the surface chemistry of activated carbons. *Carbon* **37**, 1379–1389 (1999).
38. Zhou, J.-H. *et al.* Structural characterization of carbon nanofibers formed from different carbon-containing gases. *Carbon* **44**, 3255–3262 (2006).
39. Ramos, A., Cameán, I. & García, A. B. Graphitization thermal treatment of carbon nanofibers. *Carbon* **59**, 2–32 (2013).
40. Pirlot, C., Willems, I., Fonseca, A., Nagy, J. b. & Delhalle, J. Preparation and Characterization of Carbon Nanotube/Polyacrylonitrile Composites. *Adv. Eng. Mater.* **4**, 109–114 (2002).
41. Song, X. C., Zheng, Y. F., Zhao, Y. & Yin, H. Y. Hydrothermal synthesis and characterization of CNT@MoS₂ nanotubes. *Mater. Lett.* **60**, 2346–2348 (2006).
42. Zafiropoulou, I. *et al.* In Situ Deposition and Characterization of MoS₂ Nanolayers on Carbon Nanofibers and Nanotubes. *J. Phys. Chem. C* **117**, 10135–10142 (2013).
43. Dahn, J. R. *et al.* Dependence of the electrochemical intercalation of lithium in carbons on the crystal structure of the carbon. *Electrochimica Acta* **38**, 1179–1191 (1993).

44. Wang, Q. & Li, J. Facilitated Lithium Storage in MoS₂ Overlayers Supported on Coaxial Carbon Nanotubes. *J. Phys. Chem. C* **111**, 1675–1682 (2007).
45. Ma, L., Chen, W.-X., Xu, Z.-D., Xia, J.-B. & Li, X. Carbon nanotubes coated with tubular MoS₂ layers prepared by hydrothermal reaction. *Nanotechnology* **17**, 571 (2006).
46. Jacobson, A. J., Chianelli, R. R., Rich, S. M. & Whittingham, M. S. Amorphous molybdenum trisulfide: A new lithium battery cathode. *Mater. Res. Bull.* **14**, 1437–1448 (1979).
47. Sun, Y., Hu, X., Luo, W. & Huang, Y. Self-Assembled Hierarchical MoO₂/Graphene Nanoarchitectures and Their Application as a High-Performance Anode Material for Lithium-Ion Batteries. *ACS Nano* **5**, 7100–7107 (2011).

Anexo A: Metodología experimental

A.1 Descripción detallada de método de actuación para la producción de las NFC

Al ser un reactor discontinuo se realizaron cargas utilizando 5 gramos de catalizador en cada una y se siguieron los siguientes pasos:

1. Calentamiento hasta 550°C con N₂ pasando una corriente de 50 L_N/h, obteniendo de ese modo una atmósfera inerte.
2. Reducción del catalizador con H₂ a 550 °C con un caudal de 50 L_N/h, de esta manera el catalizado que se encuentra en un estado oxidado pasa a forma metálica.
3. Calentamiento con N₂ hasta los 700°C, temperatura a la cual se lleva a cabo la reacción y volviendo a crear una atmósfera inerte con el catalizador listo para su uso.
4. Descomposición del biogás a 700°C, proveniente de dos botellas de CH₄ y CO₂ respectivamente con un caudal de 150 L_N/h con una relación (CH₄/CO₂=1). La reacción se lleva a cabo durante 3 horas en las cuales se toman muestras de los gases de salida a los 15, 30, 60, 90, 120, 150 y 180 minutos. El agua formada en la reacción en forma vapor se condensa antes de la toma de muestras y se contabiliza al final del experimento por medio de pesada.
5. Enfriamiento del reactor inicialmente pasando N₂ y después por efecto ambiental.
6. Recogida del carbono formado y limpieza del reactor.

A.2 Grafitización: procedimiento

Los experimentos de grafitización de las NFC, se llevaron a cabo en un horno eléctrico trifásico Xerion, provisto de un programador de temperatura Eurotherm 2704 que permite controlar la velocidad de calentamiento, el tiempo de residencia y el enfriamiento del horno Figura 42.



Figura 42. Fotografía del horno eléctrico de grafitización en CSIC, Oviedo

El horno tiene un sistema externo de refrigeración Rittal que alimenta las camisas de agua de la cámara de calentamiento y de los contactos eléctricos, manteniendo la temperatura de la misma por debajo de 35°C.

La parte interna del horno, cuyo esquema aparece en la Figura 43, es de grafito, material adecuado para trabajar a altas temperaturas, y está rodeada de fieltro de grafito que actúa como aislante térmico, evitando el sobrecalentamiento de las camisas de agua exteriores que refrigeran el horno.

El horno lleva una resistencia de grafito de sección cilíndrica. La medida de la temperatura se realiza mediante un termopar Ni/Cr tipo K localizado en la zona central de la cámara de calentamiento, y un pirómetro óptico KELLER modelo PZ30, capaz de medir temperaturas hasta 3000°C a través de un tubo de grafito que atraviesa la pared del horno a la misma altura que el termopar. Cuando el horno alcanza 950 °C, el termopar se retira automáticamente del interior de la cámara de calentamiento, al mismo tiempo que el pirómetro entra en funcionamiento.

En un experimento tipo, la muestra (0,5 – 4 g) se deposita en un portamuestras de grafito cilíndrico que se introduce en el horno, el cual se cierra herméticamente mediante un sistema de anclajes.

A continuación y como paso previo al tratamiento térmico, se procede al purgado del horno mediante sucesivos ciclos de vacío/flujo de Ar con la finalidad de garantizar la ausencia de oxígeno en su interior. Las muestras fueron tratadas en flujo de Ar (~ 2 L/min) a temperatura de 2800°C, utilizando rampas de calentamiento de 50 °C/min, 100 °C/min, 25 °C/min y 10 °C/min en los intervalos de temperatura de 20-700 °C, 700-1000 °C, 1000-2000 °C y 2000-2800 °C, respectivamente, y tiempos de estancia de 1h.

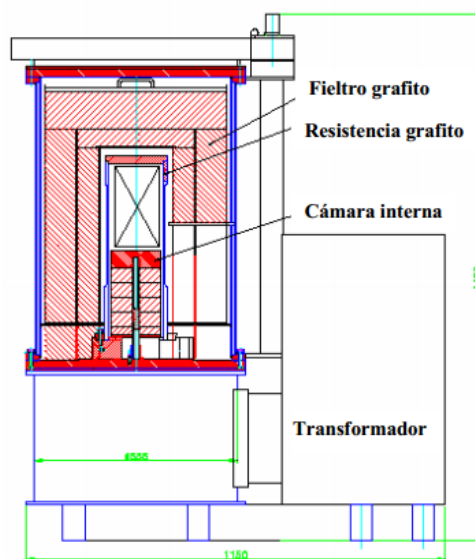


Figura 43. Esquema interno del horno de grafitización.

A.3 Descripción detallada de los pasos empleados según bibliografía para la síntesis del material híbrido

Método	Autor	Año	Precursor	Carbono [g]	Me/C	Carga Mo [wt%]	Paso 1	Paso 2	Paso 3	Paso 4	Paso 5	Paso 6	
Impregnación	R.L.D. Whitby, W.K. Hsu, C.B. Boothroyd, K.S. Brigatti, H.W. Kroto, D.R.M. Walton	2003	H2WO4/NH3	0,05	3,68	78,6385981	250 mg de H2WO4 + amoniaco líquido T=78 °C	Adición de 50 mg MWCNTs T ambiente	Evaporación de NH3 exceso T eb	Calentamiento de amoniaco con aire 15 min T=350 °C	Calcificación con N2 15 min de 30 s T=900°C	H2S+N2 [14] 6 minutos intervalos de 30 s T=900°C	
hidrotermal-precipitación	Quang Wang and Jinghong Li	2006	Na2MoO4·CH3CSNH2+H2O+HCl (pH=1)	0,05	3,84	79,33201058	410 mg Na2MoO4+6 mmol CH3CSNH2+ 30 ml H2O T ambiente	Añadir HCl hasta conseguir pH=1 T ambiente	Añadir 50 mg CNTs purificados T ambiente	Autoclave 12-36 h T=240°C	Autoclave 12-36 h T=240°C	enfriar y filtrar, calentar con Ar 400 °C	
hidrotermal-Precipitación	V.O. Korotsev, L.G. Bulusheva, I.P. Asanov, E.V. Shlyakova, D.V. Vyalkh, A.V. Okotrub	2011	(NH4)2MoO4 + (NH2)2CS+H2O	0,0184	1,56	60,96321389	Funcionalización con HCl T ambiente	57,5(NH4)2MoO4+ 57,5(NH2)2CS+ 10 ml H2O + CNTs 18,4 mg T ambiente	ultrasonidos (no pone tiempo) T ambiente	Autoclave 72h T=235 °C	Enfriamiento, filtrado y secado (no pone ningun pH ni añadir ningun		
precipitación HCl	Sheng-Yen Tai, Chia-Jui Liu, Shu-Wei Chouu, Forest Shih-Sen Chien, Jeng-Yu Liu, Tsung-Wu Lin	2012	(NH4)2MoO4 + H2O + CH3-CH2-OH + HCl	0,02	1,47	59,58953023	MWCNT 20 mg+ (NH4)2MoO4 80 mg + 5 ml (H2O+CH3OH, 20%) T ambiente	Ultrasonidos 20 min T ambiente	Añadir 2 ml HCl concentrado 2 h T ambiente	Filtrar, lavar y secar con aire T ambiente	H2 10% durante 1 h T=60 °C	H2 10 min, calentar durante 3-5 h, secado con H2 hasta temperatura ambiente T=850 °C	
Impregnación	H.J. Liu, Y.Feng, K.W. Ding, S.Y. Huang, G. Qian	2012	(NH4)2 MoS4	0,5	0,74	42,43952059	Funcionalización de los MWCNTs con HNO3 HSO4 (1:3) DURANTE 3.5 h T eb	T ambiente	T ambiente	T=40°C			
hidrotermal-Precipitación	Xu Chun Song, Yi Fan Zheng, Yang Zhao, Hao Yong Yin.	2006	Na2MoO4+HCSNH2O	0,1	1,40	58,29890644	Funcionalización con HNO3 durante 1 h T=140 °C	Na2MoO4 0,3 g +KSCN 0,8g +H2O 60 ml+0,1 g autoclave durante 24 h CNT Ultrasonidos T ambiente	100 ml PTFE + H2O y filtrar con H2O y etanol T=220 °C	Enfriar+ filtrar con etanol T amb	Secado a vacío T=60 °C		
Precipitación	Kun Chang, Weixiang Chen	2011	Na2MoO4·2H2O+ grafeno+ NaOH (pH=6,5)	0,085	3,40	77,27243445	Mezcla 0,035 g grafeno+40 ml H2O+0,3 g Na2MoO4·2H2O T ambiente	Ultrasonidos+ agitación 20 min T ambiente	NaOH hasta pH=6,5 T ambiente	0,8 g NH2CNH2+80 mL H2O con etanol T ambiente	secado a vacío Reduccion con NH2CSNH2 T=80 °C		
Precipitación	V.O. Korotsev, A.V. Okotrub, Yu. V. Mironov, O.G. Abrosimov, Yu. V. Shubin, L.G. Bulusheva	2006	(NH4)2MoS4	0,5	0,59	37,10068773	Mezcla 0,5 MWCNTs+0,8 g (NH4)2MoS4+50 ml H2O+ etanol (20%) T ambiente	añadir HCl 2 ml+ agitación T ambiente	Filtrar, lavar con agua, secar con aire T ambiente	Filtrar + lavar H2O+ secar con aire T ambiente	Secado a vacío T= 350- 500 °		
hidrotermal- precipitación	Lin Ma, Wei-Xiang Chen, Zhu-De Xu, Jun-Bao Xia, Xiang Li	2006	Na2MoO4·3H2O+CS(NH2)2+H2O	0,1	1,40	58,29890644	Mezcla 0,3 g Na2MoO4·3H2O+0,40 g CS(NH2)2+40 ml H2O+0,1 g CNT T ambiente	La mezcla llevada al ultrasonidos 24 h T ambiente	100 ml teflon-acero inoxidable autoclave durante 24 h T=240 °C	Filtrar + lavar H2O y etanol T ambiente	Secado a vacío T=80°C		
hidrotermal- precipitación	Shiquan Wang, Xueya Jiang, Hao Zheng, Hujimin Wu, Seung-oo Kim, Chuangji Feng	2012	Na2MoO4·2H2O+KSCN+EG	0,1	0,93	48,24048989	Funcionalización de CNT con HNO3 durante 2 h T=140 °C	0,2g Na2MoO4·2H2O+0,5 g KSCN+EG 20 mL+0,1 g CNT T ambiente	Autoclave de PTFE durante 24 h T=220 °C	Filtrar+ lavar con etanol T ambiente	Secado a vacío T=60 °C		
hidrotermal- precipitación	Claudia Altavilla, Maria Sarno, Paolo Ciambelli, Adolfo Senatore, Vicenzo Petrone	2013	Na2MoO4·3H2O+CS(NH2)2+H2O	0,03	4,32	83,09484121	Funcionalización de CNT con HF+ secado 12 h T=80 °C	0,4 g (NH4)2MoS4+oleilami na 18 mL+ 0,03 g CNT - >sonicado 30 min T ambiente	Matraz redondo+ refrigeración + agitación 1h T=360 °C	Centrifugar+ lavar con etanol T ambiente			
				0,18	0,12	10,94359419							

A.4. Montaje y determinación de parámetros electroquímicos en la batería ion litio.

La preparación de los electrodos se llevó a cabo por el método slurry que consiste en realizar una mezcla de 92 mg del material híbrido con 8 mg de polifluoruro de vinilideno (PVDF) que actúa como ligante y ~ 15 gotas de 1-metil-2-pirrolidona (disolvente), obteniéndose una pasta (slurry).

Posteriormente, la pasta/mezcla se seca en estufa durante 24 horas a ~ 60 °C para eliminar el disolvente. Una vez seca, se muele en un mortero de ágata para obtener un polvo fino.

Aproximadamente 10-12 mg de dicha mezcla seca se extienden, con la ayuda de ~ 2 gotas del disolvente, sobre la superficie de una placa de Cu (sustrato conductor) de 12 mm de diámetro y ~ 0,025 mm de espesor, previamente pesada. A continuación, la placa con la mezcla se seca a 120 °C y vacío durante al menos 2 h.

Una vez seca, se ejerce sobre ella, por dos veces, una presión de 0,5 t con una prensa hidráulica y después se pesa, calculando por diferencia la cantidad de material activo presente en el electrodo.

Una vez preparado el electrodo, el siguiente paso es el montaje de la batería o celda. Esta operación se realiza en el interior de una caja seca en la cual los niveles de oxígeno y agua son < 0,1 ppm, y cuyo gas de trabajo es Argón.

Para el estudio de la capacidad se utilizan batería de dos electrodos que constan de racores exteriores de unión recta de PFA. En su interior se colocan el electrodo de trabajo preparado, dos discos de fibra de vidrio impregnados con el electrolito (disolución 1M de LiPF₆ en EC:DEC en una proporción 1:1 en peso) y el electrodo contador formado por una pastilla de litio. En los extremos de los racores se conectan sendos colectores de acero inoxidable que permiten el paso de la corriente eléctrica. El potencial que inicialmente presentan las pilas o baterías es ~3,0 - 3,3 V.

Para el estudio de la ciclabilidad de la batería, las capacidades reversible e irreversible y la eficacia del ciclado se hizo uso de una técnica galvanostática. En primer lugar, las baterías se mantienen en relajación durante 30 minutos para que su voltaje se estabilice y, posteriormente, se someten a un ciclado galvanostático (sucesivos ciclos de descarga/carga) entre dos potenciales fijados y bajo unas determinadas condiciones de corriente eléctrica. De esta manera, las baterías se descargan aplicando una corriente eléctrica de intensidad constante en condiciones C/10 hasta alcanzar un potencial de 0,003 V. Una vez alcanzado este potencial, las baterías se cargan suministrándoles la misma intensidad de corriente eléctrica pero de signo contrario hasta alcanzar 2,1 V. De esta manera, se completa el primer ciclo, repitiendo el proceso sucesivamente hasta un total de 50 ciclos.

Anexo B: Resultados

B.1. TPO de las nanofibras de carbono.

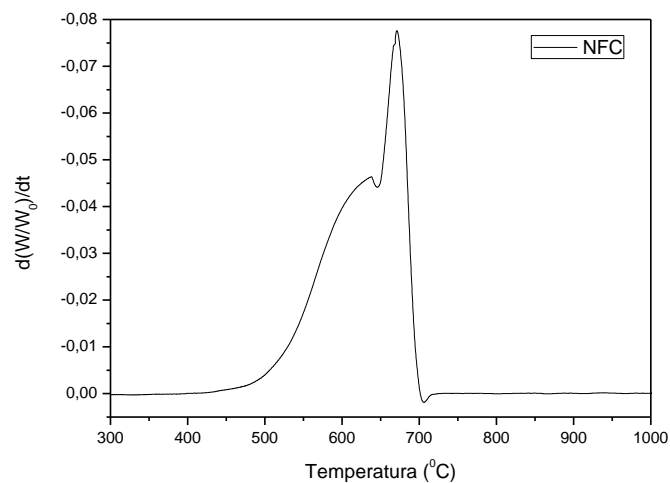


Figura 44. Oxidación a temperatura programada de las NFC

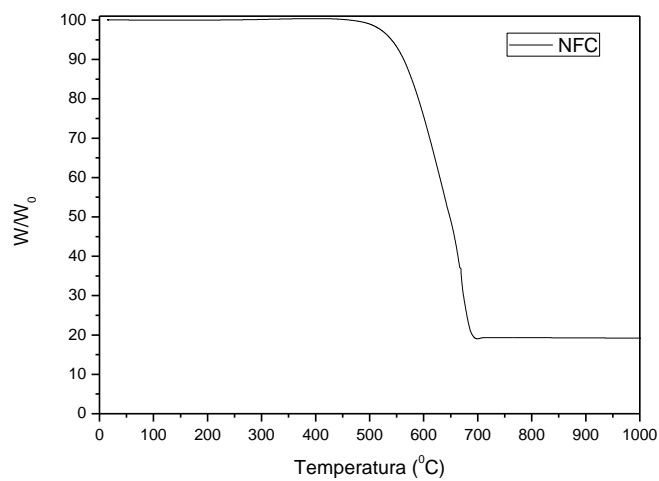


Figura 45. Pérdida de peso en función de la temperatura de las NFC

B.2 TPO del material híbrido sintetizado por el método de impregnación vía seca tratado en atmósfera de N₂.

La Figura 46 que se muestra a continuación, afirma que se necesitan temperaturas por encima de los 800°C para que en una atmósfera inerte se obtenga el ratio S/Mo igual a 2. El primer pico antes de los 100 grados se debe a la humedad que ha podido coger la muestra.

Los 3 picos siguientes, entre 200-450°C, muestran la pérdida de peso en la descomposición del TMA. Y los dos últimos (625-850°C) a la descomposición del MoS₃.

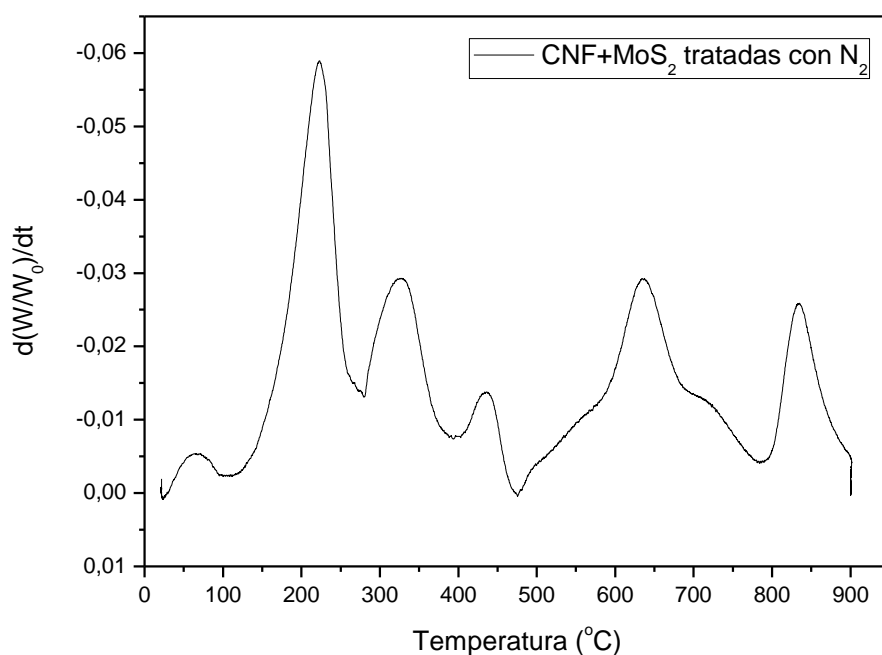
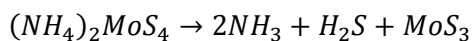


Figura 46. Tratamiento con nitrógeno a temperatura de las NFC recubiertas con MoS₂

B.3 TPO del material híbrido sintetizado por el método de impregnación vía seca tratado en atmósfera de H₂.

La reducción con hidrógeno afecta a la descomposición del MoS₃ pudiendo conseguir MoS₂ a temperaturas por debajo de los 450°C.¹⁶ El primer pico se debe a la descomposición del TMA y el segundo a la de MoS₃ (Figura 47).

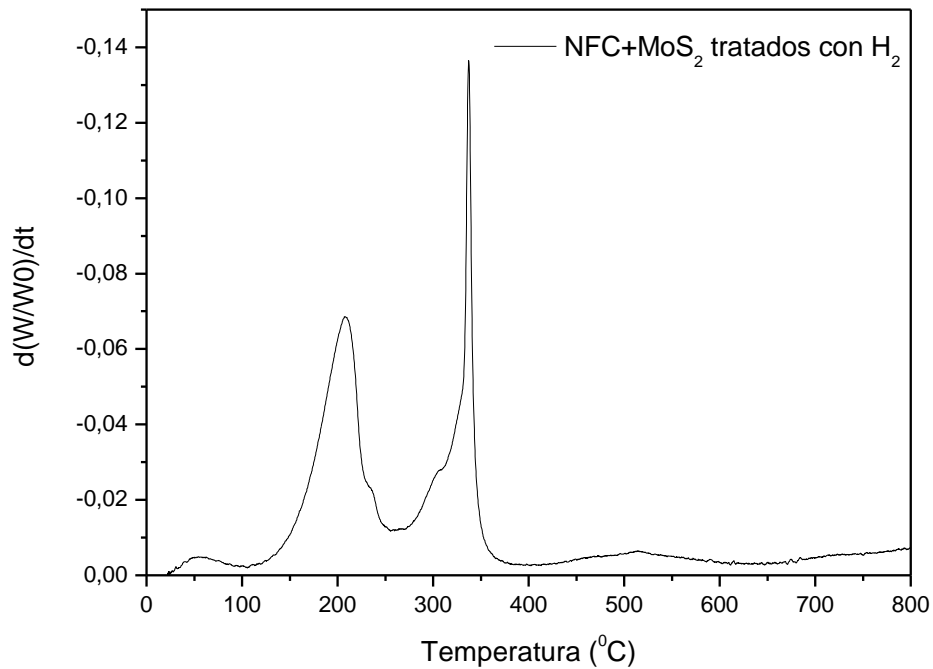
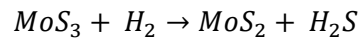
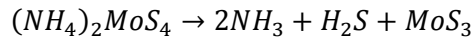


Figura 47. Tratamiento con hidrógeno a temperatura de las NFC recubiertas con MoS₂

Anexo B.4. Cálculo del número de láminas de MoS₂

Para calcular el número de láminas a través del tamaño de cristal obtenido por el XRD hay que tener en cuenta las siguientes consideraciones:

El espacio entre láminas de MoS₂ es de 0,63 nm según la bibliografía (Figura 48). En el caso de las muestras preparadas se obtuvo un valor entre 0,61-0,64 por lo que tomaremos 0,63 nm como medida estándar²⁰.

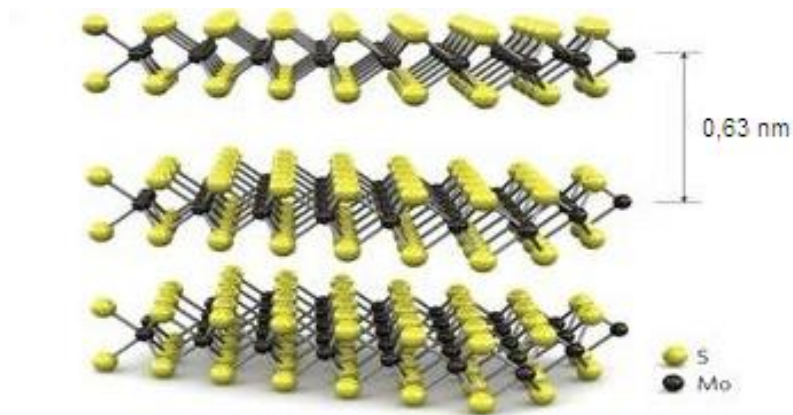


Figura 48. Representación de las láminas de MoS₂

La lámina propiamente dicha que contiene el Mo entre 2 azufres tiene un espesor de 0,31 nm también obtenido en la bibliografía y confirmado por XRD en las muestras.

Lo que desconocemos es la distancia desde la NFC hasta la generación de la primera capa de MoS₂, para ello vamos a utilizar un valor experimental de la NC-N1S1 con un recubrimiento homogéneo como el de la muestra Mo/NC-03. A esta distancia se le va a denominar Y.

$$\text{Tamaño de cristal} = 0,63 \cdot \text{N}^\circ \text{ de láminas} + 0,3 \cdot (\text{N}^\circ \text{ laminas} - 1) + Y$$

Sustituyendo en la ecuación los datos de la muestra Mo/CN-03 que posee 4 láminas se tiene:

$$3,5 = 0,63 \cdot 4 + 0,3 \cdot 3 + Y \rightarrow Y = 0,08 \text{ nm}$$

Entonces para el cálculo del número de láminas de MoS₂ del resto de muestras habrá que despejar de la siguiente ecuación.

$$\text{Tamaño de cristal} = 0,63 \cdot \text{N}^\circ \text{ de láminas} + 0,3 \cdot (\text{N}^\circ \text{ laminas} - 1) + 0,08$$

