

---

## **ANEXOS**

---



## Anexo A. MATERIALES COMERCIALES

### A1. Nanofibras de carbono Grupo Antolín

Las nanofibras de carbono Grupo Antolín se obtienen mediante descomposición térmica en fase gaseosa de hidrocarburos (p. ej. benceno, n-hexano, metano y acetileno) en presencia de partículas catalíticas metálicas (aleaciones del grupo VIII, Fe, Co o Ni), por la técnica del catalizador flotante a temperaturas entre 1050 °C y 1100 °C [35].

Dichas nanofibras se caracterizan por poseer una alta conductividad eléctrica y térmica así como buenas propiedades mecánicas, pudiendo tener aplicaciones en varios sectores como el de automoción, electrónico o de celdas de combustible.

En la tabla A1.1. se comparan algunas propiedades aportadas por el fabricante con las obtenidas en el presente trabajo.

Tabla A1.1. Propiedades CNFANT. <sup>a</sup> Valor máximo obtenido.

Propiedad	Fabricante	Experimental
Densidad real, g/cm <sup>3</sup>	> 1,97	2,16
Área superficial, m <sup>2</sup> /g	150 – 200	151
Grado de grafitización, %	≈ 70	76
Conductividad eléctrica, S/cm	10	5,2 <sup>a</sup>

### A2. Negro de carbono VULCAN® XC-72R

Se trata de un negro de carbono conductor de la empresa Cabot especializado para aplicaciones de descarga electrostática (ESD). Entre las propiedades por las que destaca, la alta superficie específica y conductividad eléctrica permiten utilizar este material como soporte catalítico.

### A3. Surfactante Brij™ 30

Brij™ 30 es el nombre comercial del compuesto polietilenglicol dodeciléter (PEGDE) de fórmula química (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O)<sub>n</sub> C<sub>12</sub>H<sub>26</sub>O. Se trata de un surfactante no iónico utilizado en este proyecto para generar una microemulsión con el fin de obtener catalizadores de platino soportados sobre materiales carbonosos (Anexo C).

### A4. Ionómero Nafion®

Nafion® es un polímero comercial que se ha utilizado en el presente trabajo como ionómero en la preparación de electrodos (Anexo C), teniendo la función de conductor

protónico. Este producto es una resina de intercambio iónico que se comercializa principalmente bajo la forma de membranas y dispersiones por la empresa DuPont™. Sus propiedades iónicas son el resultado de incorporar grupos perfluorovinil éter con terminaciones de grupos sulfonados en la estructura molecular del Teflón®.

## **A5. Productos E-TEK**

---

- Catalizador E-TEK®: consiste en un catalizador de platino (20% en peso) soportado sobre negro de carbono VULCAN®.
- Capa difusora de gases GDL LT 1200-W ELAT®: se trata de una capa microporosa que hace la función de conexión electrónica con el catalizador. Ayuda a evitar la acumulación de agua en el electrodo y facilita la transferencia de materia. Sobre ella se han impregnado los catalizadores de platino para obtener los electrodos (Anexo C).

## **A6. Agua Milli-Q®**

---

El agua Milli-Q® es agua ultrapura destinada a investigaciones científicas. Los equipos de purificación son comercializados por la empresa Millipore. Dicha agua puede ser obtenida a partir del agua del grifo tras varios tratamientos usando resinas de intercambio iónico, carbono activo, lámparas UV de foto-oxidación y membranas de microfiltración y ultrafiltración.

## Anexo B. SÍNTESIS DE NANOFIBRAS DE CARBONO

### B1. Síntesis del precursor catalítico masivo basado en Ni

Aunque el autor del presente trabajo no ha realizado ninguna síntesis de catalizador masivo basado en níquel para el crecimiento de CNFs, a continuación se presenta, en líneas generales, la forma de obtenerlo [15].

El método de obtención del catalizador es el de coprecipitación. Éste consiste en la precipitación de los hidróxidos metálicos a partir de los nitratos correspondientes. Para ello, se disuelven en agua los nitratos  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  y  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$  en relación molar de los metales 78:6:16, y se hacen precipitar llevando la disolución hasta pH 7 mediante adición de una disolución acuosa saturada de carbonato de sodio:



Tras filtrar y lavar el sólido obtenido con abundante agua desionizada, éste es secado en una estufa a 120 °C al menos durante 24 horas y, a continuación, se calcina en una mufla a 450 °C durante 8 horas, consiguiendo la formación de los óxidos metálicos que formarán el precursor catalítico ( $(\text{NiO})_{39}(\text{CuO})_3(\text{Al}_2\text{O}_3)_4$ ):



### B2. Balances de materia del reactor

Los parámetros presentados en el apartado 3.1. de la Memoria se han calculado a partir de los balances de materia realizados al reactor de síntesis de las nanofibras de carbono. Los parámetros más importantes para el seguimiento de las reacciones son: conversión de metano, velocidad de deposición de carbono y relación molarica carbono depositado/precursor catalítico.

A continuación se presentan los balances de materia realizados al reactor representado en la figura B2.1:

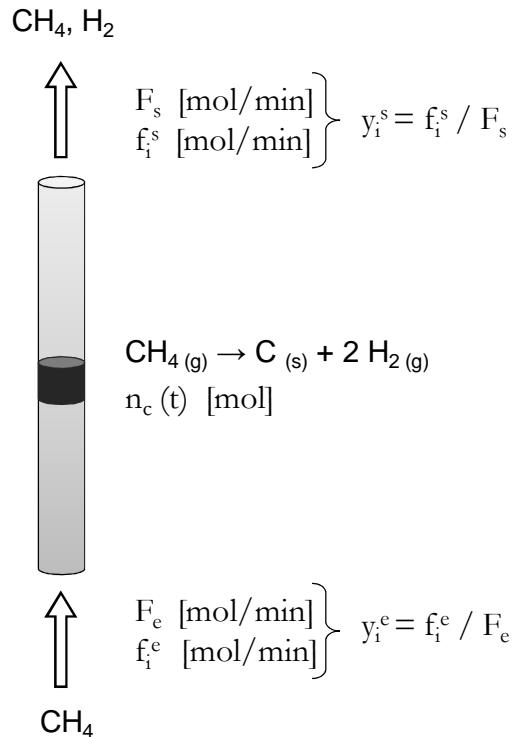


Figura B2.1. Reactor de síntesis de CNFs.

Caudal molar de entrada:

$$F_e = \sum f_i^e = f_{CH_4}^e + f_{H_2}^e \quad (\text{Ec. B2.1})$$

Caudal molar de salida:

$$F_s = \sum f_i^s = f_{CH_4}^s + f_{H_2}^s \quad (\text{Ec. B2.2})$$

Velocidad de reacción referida a la masa del catalizador ( $w_{cat}$ ) de un compuesto  $i$ :

$$r_i = \frac{1}{w_{cat}} \cdot \frac{dn_i}{dt} \quad (\text{Ec. B2.3})$$

Según la estequiometría de la reacción, la relación de velocidades de reacción es:

$$-r_{CH_4} = r_C = \frac{1}{2} r_{H_2} \quad (\text{Ec. B2.4})$$

Balance de material global:

$$\text{Entrada} - \text{Salida} + \text{Generado} - \text{Reaccionado} = \text{Acumulado} \quad (\text{Ec. B2.5})$$

Aplicando la ecuación anterior a cada compuesto y considerando estado estacionario para metano e hidrógeno y estado no estacionario para el carbono depositado sobre el catalizador:

$$\text{Metano: } f_{CH_4}^e - f_{CH_4}^s - w_{cat} \cdot (-r_{CH_4}) = 0 \quad (\text{Ec. B2.6})$$

$$\text{Hidrógeno: } f_{H_2}^e - f_{H_2}^s + w_{cat} r_{H_2} = 0 \quad (\text{Ec. B2.7})$$

$$\text{Carbono: } n_C = \int_{t=0}^t w_{cat} r_C dt \quad (\text{Ec. B2.8})$$

Teniendo en cuenta la igualdad de velocidades entre metano e hidrógeno (ec. A2.4) y los balances de materia correspondientes (ec. A2.6, A2.7):

$$f_{CH_4}^e + \frac{1}{2} f_{H_2}^e = f_{CH_4}^s + \frac{1}{2} f_{H_2}^s \quad (\text{Ec. B2.9})$$

Relacionando los caudales molares de los componentes con sus fracciones molares, se obtiene el caudal molar de salida:

$$F_s = F_e \left( \frac{y_{CH_4}^e + \frac{1}{2} y_{H_2}^e}{y_{CH_4}^s + \frac{1}{2} y_{H_2}^s} \right) \quad (\text{Ec. B2.10})$$

La cantidad molar de carbono depositada, suponiendo constante la velocidad de reacción en el intervalo de tiempo considerado, es:

$$n_C = \sum_j \Delta n_C^j = \sum_j (F_e y_{CH_4}^e - F_s y_{CH_4}^s) \Delta t \quad (\text{Ec. B2.11})$$

donde  $j$  son los intervalos de tiempo ( $j = 1, 2, 3, \dots$ ).

Los parámetros de salida de la ecuación anterior se calculan a partir de los análisis cromatográficos de los gases de salida, cumpliéndose:

$$y_{CH_4}^{CG} + y_{H_2}^{CG} + E = 1 \quad (\text{Ec. B2.12})$$

donde  $y_i^{CG}$  es la fracción molar del componente  $i$  calculada mediante el análisis cromatográfico,  $E$  es el error experimental absoluto que supondremos pequeño y proporcional a la fracción molar real, pudiéndose calcular de la siguiente manera:

$$y_{CH_4}^s = \frac{y_{CH_4}^{GC}}{1 - E} \quad (\text{Ec. B2.13})$$

$$y_{H_2}^s = \frac{y_{H_2}^{GC}}{1 - E} \quad (\text{Ec. B2.14})$$

El conjunto de ecuaciones presentadas hacen posible el cálculo de los parámetros de mayor interés para el seguimiento de las reacciones.

### B3. Procedimiento de síntesis de nanofibras de carbono

La síntesis de nanofibras de carbono se ha realizado mediante descomposición catalítica de metano siguiendo la siguiente reacción general:



Cada reacción se ha realizado en varios días, debiendo detenerse al finalizar el día por medidas de seguridad y por cuestiones de seguimiento de la reacción. De esta forma, al inicio de cada día, podían darse dos situaciones: que se tratase de una reacción nueva que no se había iniciado anteriormente o que la reacción ya estuviese comenzada pero se hubiese detenido el día anterior.

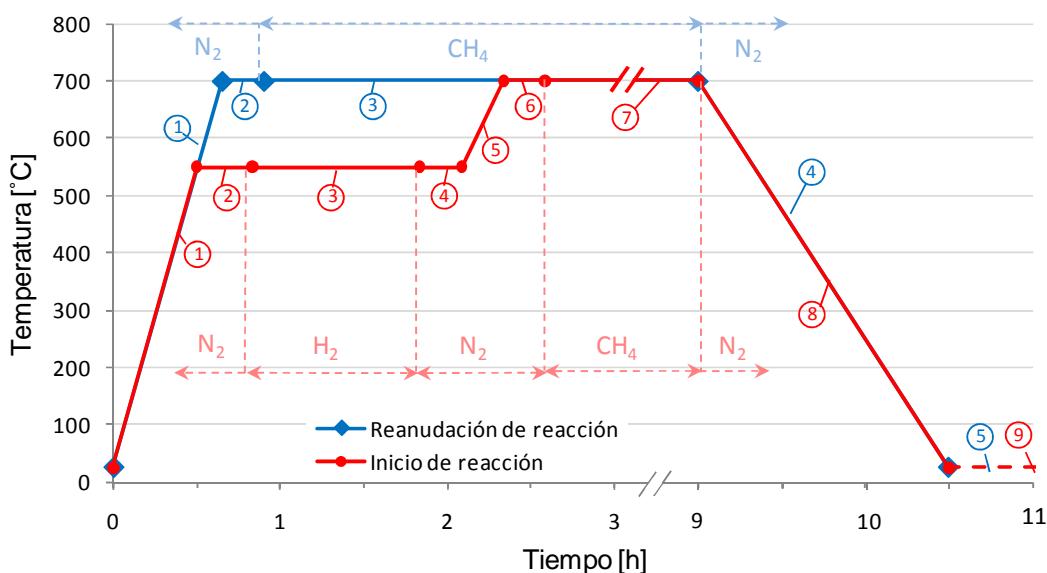


Figura B3.1. Ciclos de inicio y reanudación de reacción. Temperatura de reacción 700 °C.

En el primer caso, los pasos a seguir son los que se indican con el trazo rojo de la figura B3.1. (entre paréntesis los caudales utilizados):

1. Calentar el reactor a 550 °C (50 mL NTP/min de N<sub>2</sub>).
2. Estabilización de la temperatura (50 mL NTP/min de N<sub>2</sub>).
3. Activación del catalizador mediante reducción durante 1h (20 mL NTP/min de H<sub>2</sub>).
4. Purgar el H<sub>2</sub> del reactor (50 mL NTP/min de N<sub>2</sub>).
5. Calentar el reactor hasta la temperatura de reacción (50 mL NTP/min de N<sub>2</sub>).
6. Estabilización de la temperatura (50 mL NTP/min de N<sub>2</sub>).
7. Etapa de reacción (20 mL NTP/min de CH<sub>4</sub>).
8. Enfriamiento hasta temperatura ambiente (50 mL NTP/min de N<sub>2</sub>).

9. Paralización de la reacción hasta su reanudación (20 mL NTP/min de N<sub>2</sub>).

En el segundo caso, trazo azul de la figura B3.1., los pasos a seguir son:

1. Calentar el reactor hasta la temperatura de reacción (50 mL NTP/min de N<sub>2</sub>).
2. Estabilización de la temperatura (50 mL NTP/min de N<sub>2</sub>).
3. Etapa de reacción (20 mL NTP/min de CH<sub>4</sub>).
4. Enfriamiento hasta temperatura ambiente (50 mL NTP/min de N<sub>2</sub>).
5. Paralización de la reacción hasta su reanudación (20 mL NTP/min de N<sub>2</sub>).

En la fase de reducción, los óxidos de níquel y de cobre del precursor catalítico se ven reducidos obteniendo Ni y Cu metálicos que constituyen la fase activa del catalizador en la síntesis de nanofibras de carbono.



Al contrario que los otros dos óxidos, el de aluminio no se reduce, actuando como promotor textural para evitar la sinterización térmica del níquel.



## Anexo C. CATALIZADORES Pt/C Y ELECTRODOS

### C1. Catalizadores de Pt soportados sobre material carbonoso

A diferencia de los catalizadores basados en níquel para la síntesis de nanofibras, los catalizadores de Pt soportados sobre material carbonoso han sido realizados por el autor, aunque no la optimización del método.

Los principales objetivos en una síntesis de electrocatalizadores de Pt destinados a ORR son conseguir un determinado tamaño de partícula metálica, que éstas estén altamente dispersadas en el soporte y que la unión entre la partícula catalítica y el soporte sea fuerte, todo ello con el propósito de obtener altas áreas superficiales electroactivas (ECSA) y buena resistencia a la degradación de Pt. El procedimiento seguido es el de microemulsión. Éste método aporta ventajas frente a otros procedimientos (impregnación, coprecipitación o intercambio iónico) como una buena dispersión de partículas metálicas y una estrecha distribución de tamaños de partícula metálica con menores tamaños promedio [36].

El método consiste en crear micelas de tamaño nanométrico que limiten la cristalización de la partícula metálica de platino (figura C1.1.), consiguiendo de esta forma tamaños de partícula de Pt entre 3 nm y 4 nm. Para ello, se ponen en juego dos fases: la apolar (n-heptano) y la polar (agua), y como surfactante se utiliza Brij30. La función del surfactante es la de recubrir con su parte polar a las nanogotas de ácido hexacloroplatínico (IV) ( $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ ) para así aislarlas de la fase apolar. Una vez obtenida la microemulsión, el platino es reducido con un exceso de  $\text{NaBH}_4$  iniciándose la cristalización.

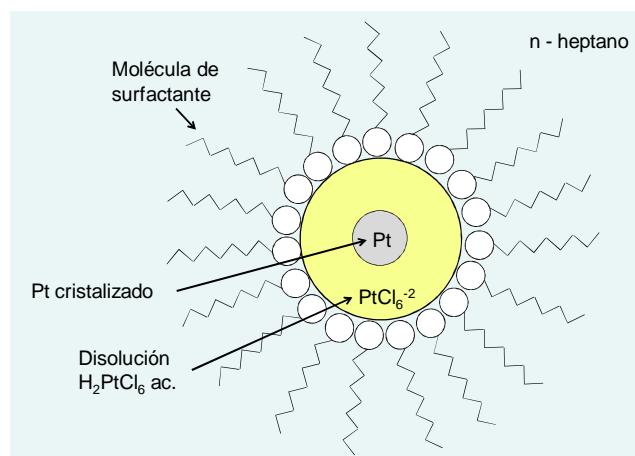


Figura C1.1. Micela durante la cristalización de Pt.

Las condiciones que ha de cumplir el método optimizado son las presentadas en la tabla C1.1.:

Tabla C1.1. Condiciones de síntesis de catalizadores Pt/C por microemulsión.

Microemulsión	Reducción de Pt	Catalizador final
16,5 % vol Brij30 5,0 mol H <sub>2</sub> O/mol Brij30 0,05 M Pt en H <sub>2</sub> O	4 mol NaBH <sub>4</sub> /mol Pt	200 mg catalizador 20% peso de Pt

A continuación se presentan los cálculos oportunos para hallar las cantidades necesarias de cada componente:

- Volumen de disolución H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> (8% wt ac., 1 g/mL):

$$\frac{0,2 [g_{cat}] \cdot 20 [\% Pt]}{100} = 0,04 [g_{Pt}] = 2,05 \cdot 10^{-4} [moles_{Pt}]$$

$$moles_{Pt} = moles_{H_2PtCl_6} = 2,05 \cdot 10^{-4} [moles_{H_2PtCl_6}] = 0,0840 [g_{H_2PtCl_6}]$$

$$\frac{0,0840 [g_{H_2PtCl_6}] \cdot 100}{8 [\% H_2PtCl_6]} = 1,050 [g_{disolución}] = \boxed{1,050 \text{ mL}_{H_2PtCl_6}}$$

- Volumen de agua Milli®-Q:

Según la condición de molaridad de Pt/H<sub>2</sub>O:

$$5 \cdot 10^{-5} \left[ \frac{moles_{Pt}}{mL_{H_2O}} \right] \Rightarrow mL_{H_2O} = \frac{2,05 \cdot 10^{-4} [moles_{Pt}]}{5 \cdot 10^{-5}} = 4,101 [mL_{H_2O}]$$

Restando el agua que aporta la disolución H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>:

$$mL_{H_2O} = 4,101 - 1,050 \cdot 0,92 = \boxed{3,135 \text{ mL}_{H_2O}}$$

- Volumen de surfactante Brij30:

Según la condición molar de H<sub>2</sub>O/Brij30:

$$5,0 \left[ \frac{moles_{H_2O}}{moles_{Brij30}} \right] \Rightarrow moles_{Brij30} = \frac{4,101 / 18 [moles_{H_2O}]}{5} = 0,05126 [moles_{Brij30}] = \boxed{17,5 \text{ mL}_{Brij30}}$$

- Volumen de n-heptano:

Según la condición de porcentaje en volumen de Brij30:

$$\left[ \frac{mL_{Brij30}}{mL_{Brij30} + mL_{H_2O} + mL_{H_2PtCl_6} + mL_{n-C_7H_{16}}} \right] = 0,165 \Rightarrow mL_{n-C_7H_{16}} = \boxed{84,3 \text{ mL}_{n-C_7H_{16}}}$$

- Masa de soporte carbonoso (sc):

$$\frac{0,2 [g_{cat}] \cdot 80 [\% \text{ sc}]}{100} = \boxed{160 \text{ g}_{sc}}$$

- Masa de NaBH<sub>4</sub>:

$$moles_{\text{NaBH}_4} = 4 \cdot moles_{Pt} = 8,202 \cdot 10^{-4} [moles_{\text{NaBH}_4}] = \boxed{31,0 \text{ mg}_{\text{NaBH}_4}}$$

Los pasos seguidos para la obtención de catalizadores de Pt soportados sobre materiales carbonosos son los siguientes:

1. Añadir 84,3 mL de n-heptano y 17,5 mL de surfactante Brij30 en un erlenmeyer y poner en agitación magnética (AM).
2. En un vaso aparte, añadir 1,050 mL de H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> y 3,1 mL de H<sub>2</sub>O, y poner en AM.
3. Tras 10 minutos del punto 2, añadir la mezcla de (2.) a (1.) lentamente en presencia de AM.
4. Dejar en AM durante 1 hora.
5. Colocar la mezcla de (4.) en ultrasonidos (US) y añadir 160 mg de soporte carbonoso.
6. Sacar la mezcla del US y poner en AM, añadir a continuación 31,0 mg de NaBH<sub>4</sub> muy lentamente.
7. Dejar en AM durante una noche.
8. Filtrar la mezcla de (7.) con papel de celulosa regenerada y a vacío.
9. Lavar con abundante etanol PRS y a continuación con H<sub>2</sub>O Milli-Q.
10. Secar en la estufa a 60 - 70 °C durante una noche.

## C2. Electrodos

Con el fin de decidir qué carga de platino era la más adecuada se realizó un estudio previo con tres cargas distintas utilizando el catalizador comercial E-TEK. El experimento realizado fue el de polarización y las cargas ensayadas 0,03, 0,16 y 0,31 mg<sub>Pt</sub>/cm<sup>2</sup>. Los resultados obtenidos son semejantes a los conseguidos por otros investigadores [37], a medida que se incrementa la carga en platino del electrodo disminuye la actividad másica (figura C2.1.).

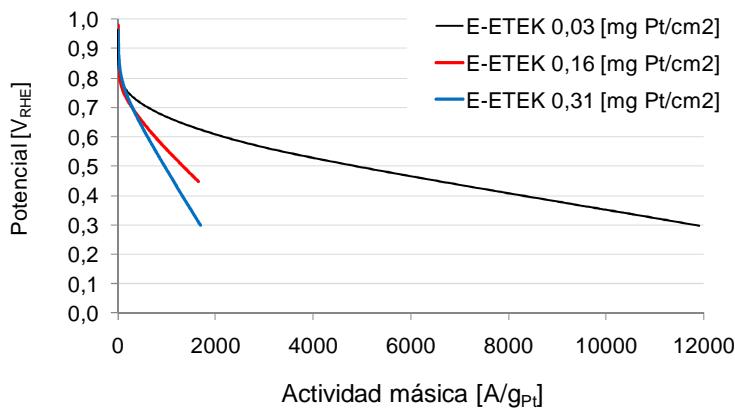


Figura C2.1. Curvas de polarización estática de ORR para diferentes cargas de Pt. Velocidad de barrido 20 mV/s. Temperatura 25 °C.

El hecho de que un electrodo tenga más carga conlleva un mayor espesor de la capa catalítica y, por lo tanto, a una mayor resistencia a la transferencia de materia. Dicho espesor puede estimarse en base a otras investigaciones [38] tomando valores desde unos 3  $\mu\text{m}$  para  $0,03 \text{ mg}_{\text{Pt}}/\text{cm}^2$  hasta unos 20  $\mu\text{m}$  para  $0,31 \text{ mg}_{\text{Pt}}/\text{cm}^2$ .

En total se han realizado 10 electrodos rectangulares obteniendo de cada uno 3 circulares (figura 2.3. Memoria), siendo 18 electrodos circulares los ensayados.

Los principales pasos para la dispersión del catalizador son:

- Con la concentración molar de Pt del catalizador (EDX) se calcula la cantidad de catalizador imponiendo un exceso del 25%. Dicho exceso es el que se pierde en las herramientas utilizadas para la impregnación.
- Se calcula el volumen de Nafion sabiendo que la concentración molar es del 33% (considerando catalizador + Nafion como producto final).
- Una vez calculadas las cantidades anteriores, se añade el catalizador a un vaso de precipitados junto con 1 mL  $\text{H}_2\text{O}$  Milli-Q y se somete a ultrasonidos (US) a 70 °C durante 30 minutos.
- A continuación se adiciona el volumen de Nafion y a los pocos minutos 200  $\mu\text{L}$  de etanol para facilitar la dispersión. Sacar del US cuando se considere que están bien dispersadas las partículas sólidas.

En cuanto a la impregnación del catalizador en la GDL, los pasos son:

- Pesar un rectángulo de dimensiones conocidas de capa difusora de gases (GDL) (48x16 mm).
- Impregnar la GDL con la dispersión hasta que intuitivamente se haya aplicado el 80% de la dispersión. Tras cada aplicación de dispersión en la GDL se deja secar antes de continuar con la siguiente. Una vez finalizado el proceso, se deja secar en una estufa a 60 °C durante una noche entera.

- Pesando el electrodo rectangular y los tres circulares se puede calcular la carga de platino de cada uno de los electrodos.

A pesar de que la cantidad aplicada es un poco intuitiva, las cargas resultantes están en torno a la deseada de  $0,15 \text{ mg}_{\text{Pt}}/\text{cm}^2$  (tabla C2.1.). El hecho de que los electrodos posean cargas distintas de Pt no es muy importante ya que los principales estudios se han realizado considerando la actividad másica ( $\text{A}/\text{mg}_{\text{Pt}}$ ) o bien la actividad específica ( $\text{A}/\text{m}^2_{\text{Pt}}$ ).

Tabla C2.1. Cargas de platino de los diferentes electrodos.

ID Electrodo	Carga de platino $\text{mg}_{\text{Pt}}/\text{cm}^2$			
	Electrodo rectangular	E1	E2	E3
E-Pt/CNF550	0,14	0,11	0,13	0,12
E-Pt/CNF600	0,10	0,16	0,13	0,14
E-Pt/CNF650	0,14	0,17	0,16	0,18
E-Pt/CNF700	0,18	0,16	0,18	0,17
E-Pt/CNF750	0,18	0,16	0,17	0,18
E-Pt/CNFANT	0,13	0,12	0,10	0,10
E-Pt/CBVUL	0,13	0,11	0,14	0,12
E-ETEK 0,05	0,01	0,03	0,04	0,05
E-ETEK 0,15	0,16	0,16	0,19	0,17
E-ETEK 0,33	0,32	0,31	0,27	0,31



## Anexo D. TÉCNICAS ANALÍTICAS

### D1. Fisisorción de nitrógeno

La fisisorción de gases es una de las técnicas más comunes en la determinación de las propiedades texturales de los sólidos porosos. El método se basa en el equilibrio existente entre las moléculas adsorbidas sobre la superficie del sólido y las existentes en fase gaseosa, que depende de la presión del gas y de la temperatura.

La cantidad de gas adsorbido se puede calcular gravimétricamente por diferencia de pesada o volumétricamente mediante la inyección de otro gas con el fin de llenar el espacio muerto a la presión de equilibrio. El registro del volumen adsorbido en función de la presión relativa da lugar a la isoterma de adsorción, a partir de la cual se calcula la superficie específica, volumen de poro y distribución de tamaños de poro.

En las pruebas de fisisorción realizadas en este proyecto, el gas utilizado ha sido nitrógeno a -196 °C. Los resultados han sido aportados por el software del equipo de análisis (figura D1.1.) y son: el volumen de poro se ha calculado con el método de un solo punto, la superficie específica por el método BET (Brunauer-Emmett-Teller) [39, 40], la distribución de tamaños de poro por medio de la ecuación BJH (Barret-Joyner-Halenda) en la isoterma de desorción y, por último, el área y volumen de microporos a partir del método t-plot.



Figura D1.1. Equipo de adsorción de gases.

### D2. Picnometría de helio

Se trata de una técnica que permite determinar la densidad de materiales sólidos, esto es, sin tener en cuenta la porosidad. Para ello, se coloca la muestra en una celda y se inyecta helio a sobrepresión ocupando todo el volumen de la celda e introduciéndose en los poros de la muestra. Midiendo el volumen de helio desplazado por la muestra y conociendo la masa de ésta, se obtiene la densidad del material. El equipo utilizado se muestra en la figura D2.1.



Figura D2.1. Picnómetro de helio.

### D3. Espectroscopía Raman

La Espectroscopía Raman es una técnica fotónica de alta resolución utilizada para el análisis químico y estructural de materiales. Se basa en el estudio de la luz dispersada por una muestra al ser incidida por un haz de luz monocromático, en nuestro caso se trata de luz visible verde. La mayor parte de la luz dispersada presenta la misma frecuencia que la luz incidente (dispersión Rayleigh) mientras que la frecuencia de una pequeña fracción sufre un cambio debido a la interacción con la materia, conociéndose esta fracción como dispersión Raman. Estas variaciones de frecuencia son equivalentes a variaciones de energía producidas por los saltos de las moléculas a niveles superiores de energía vibracionales o rotaciones. Dicha dispersión es la que permite analizar la composición química de compuestos orgánicos e inorgánicos sin destruir la muestra [41].

La espectroscopía Raman ha sido utilizada en el presente proyecto con el fin de determinar el grado de orden estructural de la red cristalina de las muestras carbonosas. Las bandas de interés de los espectrogramas son las que aparecen en torno a  $1350\text{ cm}^{-1}$  (D),  $1580\text{ cm}^{-1}$  (G) y  $1620\text{ cm}^{-1}$  (D'). El pico G hace referencia al grafito perfecto, mientras que los picos D y D' corresponden a los defectos de la red cristalina [27]. Muchos investigadores coinciden en que la banda de  $1350\text{ cm}^{-1}$  está relacionada con el desorden estructural, pero no hay un consenso sobre su origen. Por otra parte, la intensidad de este pico se ve incrementada a medida que disminuye el tamaño de dominio cristalino ( $L_a$ ) [42].

El equipo de espectroscopía Raman utilizado puede verse en la figura D3.1.



Figura D3.1. Equipo de espectroscopía Raman.

El análisis de los espectrogramas ha sido realizado por el autor de este documento mediante el ajuste a una función de Lorentz (figura D3.2.).

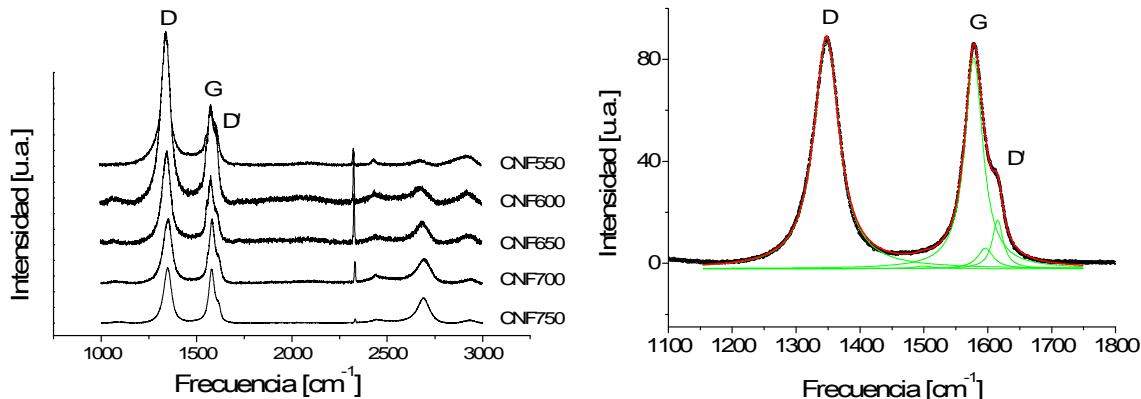


Figura D3.2. Izquierda: espectrogramas Raman. Derecha: ajuste de Lorentz de la muestra CNF750.

Por lo general se han realizado tres ajustes por muestra carbonosa haciendo un promedio de cada uno de los parámetros (tabla D3.1.). A partir de éstos se ha obtenido el grado de defectos ( $I_D/I_G$ ) y el tamaño de dominio cristalino ( $L_a$ ) mediante la ecuación de Tuinstra & Koening [43, 44]:

$$L_a = \frac{4,4}{I_D/I_G} \quad [nm] \quad L_a > 2 \text{ nm} \quad (\text{Ec. D3.1.})$$

Tabla D3.1. Parámetros de los espectrogramas Raman. Prom: valor promedio. Desv: desviación estándar.

	Parámetro	CNF550		CNF600		CNF650		CNF700		CNF750		CNFANT		CBVUL	
		Prom.	Desv.	Prom.	Desv.	Prom.	Desv.	Prom.	Desv.	Prom.	Desv.	Prom.	Desv.	Prom.	Desv.
Centro	D	1344,1	0,35	1344,7	1,18	1346,0	0,90	1347,8	1,57	1347,7	0,64	1347,1	0,80	1345,0	1,50
	G	1585,3	0,18	1579,9	0,94	1578,8	0,86	1578,7	3,19	1579,4	1,49	1576,2	0,86	1583,5	10,73
	D'	1611,6	0,05	1610,8	1,36	1612,8	1,67	1614,1	3,11	1615,5	0,13	1611,9	1,12	1609,9	6,47
Intensidad	I <sub>D</sub>	169,4	1,01	344,8	5,50	181,4	7,21	128,3	4,22	108,6	6,73	139,8	21,58	174,0	4,61
	I <sub>G</sub>	75,1	5,67	184,8	2,84	119,2	16,73	149,4	23,80	105,6	10,03	181,5	18,73	104,4	22,16
	I <sub>D'</sub>	46,6	2,50	87,5	2,60	39,0	6,02	28,5	3,36	22,1	4,47	38,5	6,40	99,6	49,01
Anchura a media altura FWHMD (cm <sup>-1</sup> )	D	66,5	5,10	61,0	1,04	54,9	4,63	53,8	1,99	49,9	4,20	60,4	1,52	116,3	7,25
	G	39,4	1,70	42,3	0,70	37,4	1,11	34,1	2,88	34,2	0,50	34,9	2,09	73,7	7,43
	D'	27,9	1,93	24,4	0,98	20,9	2,79	20,1	2,12	19,9	1,15	23,3	3,13	59,9	6,95
Área	A <sub>D</sub>	14125,6	997,7	26356,8	576,8	12461,4	541,4	8640,9	323,8	6772,0	172,3	10607,2	1869,8	25354,2	1710,1
	A <sub>G</sub>	3596,0	129,2	9812,5	312,4	5650,3	932,0	6362,7	1061,5	4534,6	498,2	7674,1	508,1	10333,9	861,6
	A <sub>D'</sub>	1692,7	196,0	2708,1	185,1	1048,2	182,6	723,5	152,3	548,5	96,4	1232,3	309,8	10073,5	4466,4
Resultados	I <sub>D</sub> / I <sub>G</sub>	2,39	0,21	1,87	0,06	1,53	0,16	0,87	0,15	1,03	0,07	0,82	0,04	1,48	0,26
	A <sub>D</sub> / A <sub>G</sub>	4,03	0,14	2,70	0,12	2,27	0,47	1,39	0,25	1,51	0,20	1,42	0,16	2,32	0,23

#### **D4. Microscopía electrónica de barrido (SEM)**

La microscopía electrónica de barrido permite la observación y caracterización superficial de materiales inorgánicos y orgánicos en tres dimensiones. El único requisito de la muestra es que sea buena conductora eléctrica, si no es así es necesario recubrirla con una película conductora metálica o de carbono.

El funcionamiento de dicha técnica consiste en hacer incidir un haz de electrones sobre la muestra realizando un barrido. La interacción entre el haz y la superficie produce distintas formas de radiación, siendo las dos más importantes los electrones secundarios y los electrones retrodispersados. Los primeros son electrones de baja energía que son emitidos por los átomos más externos de la muestra como resultado de la colisión del haz incidente. Los segundos son electrones del haz incidente que han sido reflejados en la superficie de la muestra. La intensidad de ambas emisiones depende del ángulo que se forma entre la superficie y el haz incidente, es decir, de la topografía de la muestra. Dicha señal de electrones es recogida por un detector y amplificada, siendo reproducida en forma de imagen en blanco y negro con una resolución entre 3 y 20 nm dependiendo del equipo.

El equipo de microscopía de barrido se muestra en la figura D4.1.:



Figura D4.1. Microscopio electrónico de barrido (SEM)

#### **D5. Espectroscopía de energía dispersiva de rayos X (EDS o EDX)**

El analizador EDX se encuentra integrado en el equipo de microscopía electrónica de barrido SEM (figura D4.1.). Se trata de una técnica de fluorescencia ampliamente utilizada para el análisis elemental y la caracterización química de una muestra.

La muestra es bombardeada con un haz de electrones mientras el detector analiza todas las energías de los fotones de rayos X liberados por la muestra. Esto permite realizar mapeos composicionales con facilidad y de forma rápida. Sin embargo, su resoluciónpectral es baja y la relación señal-ruido es alta.

Tras la realización de catalizadores de platino soportados sobre material carbonoso, éstos fueron analizados para conocer la concentración mísica de metal catalítico. De esta forma, se comprobó que poseían concentraciones próximas a las esperadas (20% en peso)

según las condiciones de la microemulsión, utilizándose estos resultados en los cálculos para la preparación de electrodos. Dichos resultados se pueden observar en la tabla A4.2.:

Tabla D5.1. Concentraciones básicas de Pt de los catalizadores mediante EDX.

ID Catalizador	Concentración Pt normalizada	Desviación estándar
Pt/CNF550	16,9	3,2
Pt/CNF600	18,2	1,1
Pt/CNF650	18,3	2,1
Pt/CNF700	19,0	1,6
Pt/CNF750	21,0	2,0
Pt/CNFANT	16,8	1,2
Pt/CBVUL	18,1	2,4

Por otra parte, tras la degradación de Pt de los electrodos, se analizó la concentración en peso de platino para comprobar el tipo de degradación (sinterización de las partículas metálicas o disolución de éstas en el electrolito) concluyendo que la sinterización había sido la principal responsable de tal degradación. Se realizaron 5 mediciones en la zona degradada y 6 en la zona sin degradar de los electrodos. En la tabla A4.3. se muestran los resultados en cada zona:

Tabla D5.2. Concentraciones básicas de Pt en los electrodos mediante EDX.

Prom.: valor promedio. Desv.: desviación estándar.

ID Electrodo	Concentración Pt %				
	Zona degradada		Zona no degradada		Diferencia
	Prom.	Desv.	Prom.	Desv.	
E-Pt/CNF550	7,7	1,5	6,7	1,2	1,0
E-Pt/CNF600	6,5	0,9	3,5	0,9	3,0
E-Pt/CNF650	8,0	1,5	7,1	0,8	0,8
E-Pt/CNF700	8,6	2,2	7,7	0,8	1,0
E-Pt/CNF750	10,5	3,0	7,3	1,2	3,2
E-Pt/CNFANT	7,1	1,1	6,7	1,5	0,5
E-Pt/CBVUL	6,5	1,5	3,5	1,2	3,0
E-ETEK	9,9	0,7	8,8	1,2	1,1

Para aquellos electrodos que presentan una diferencia de concentración menor que las desviaciones estándar se considera que la degradación ha sido por sinterización de las partículas de platino y, las que tienen valores mayores, por dilución.

Al realizar los análisis de EDX sobre los electrodos se pudo observar la dispersión de las partículas de Pt mediante un mapeo (figura D5.1.):

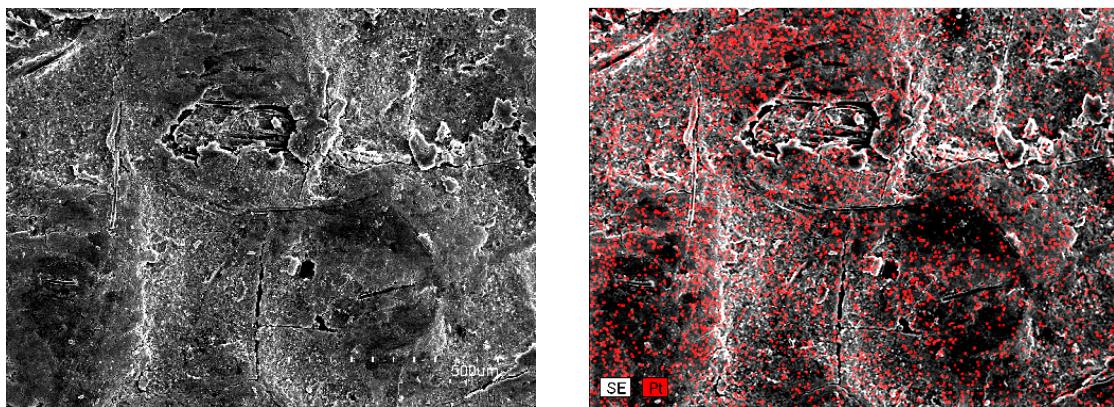


Figura D5.1. Izquierda: imagen SEM del electrodo E-ETEK 0,03 mgPt/cm<sup>2</sup>. Derecha: mapeo de Pt de dicho electrodo.

## D6. Difracción de rayos X (XRD)

La difracción de rayos X es, fundamentalmente, una técnica de caracterización estructural de sólidos. La longitud de onda de los rayos X empleados (0,15406 nm en este estudio) es del mismo orden que las distancias interatómicas de los cristales, que actúan como redes de difracción: difractan los rayos X en direcciones y con intensidades determinadas. La señal de difracción de un sólido es reflejo de su estructura cristalina. En los experimentos de difracción, las muestras policristalinas se analizan en función de la disposición de los cristales respecto a los haces incidente y difractado.

Es posible trabajar con monocristales o con polvo microcristalino, consiguiéndose diferentes datos en ambos casos. Para la resolución de los parámetros de la celda unidad puede ser suficiente la difracción de rayos X en polvo (como en nuestro caso), mientras que para una aclaración precisa de las posiciones atómicas es conveniente la difracción de rayos X en monocristal.

El equipo empleado es el de la figura D6.1.:

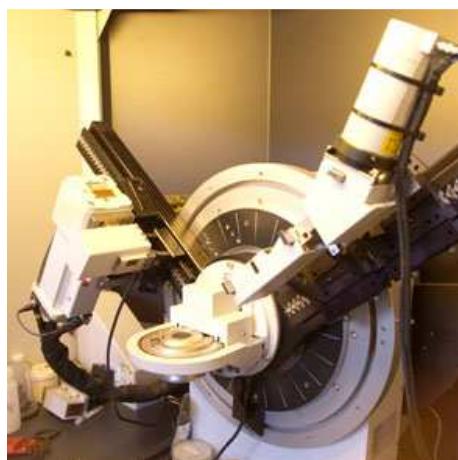


Figura D6.1. Difractómetro de rayos X.

Se han analizado los materiales carbonosos con el fin de obtener la distancia entre capas grafénicas, el tamaño de dominio cristalino y el grado de grafitización. Los datos aportados por el Servicio de Análisis han sido el ángulo de difracción ( $2\theta$ ) y la anchura a altura media (FWHM, calculada por el método de Rietveld) de los picos correspondientes a la familia de planos (0 0 2) del carbono (figura D6.2. y tabla D6.1.).

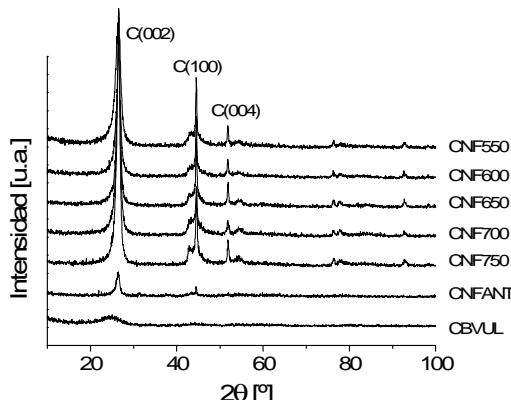


Figura D6.2. Espectrogramas XRD de los materiales carbonosos.

Tabla D6.1. Concentraciones básicas de Pt de los catalizadores mediante EDX.

ID Muestra	$2\theta$ °	FWHM °
CNF550	26,42	1,37
CNF600	26,49	1,18
CNF650	26,65	0,94
CNF700	26,53	0,86
CNF750	26,47	0,85
CNFANT	26,39	0,92
CBVUL	24,90	4,00

Mediante la ley de Bragg se ha calculado la distancia entre capas grafénicas, ésta relaciona el ángulo de difracción con la distancia entre planos:

$$n\lambda = 2d \sin(\theta) \quad (\text{Ec. D6.1.})$$

donde: n: número entero (= 1)

$\lambda$ : longitud de onda de los rayos X (0,15406 nm)

d: distancia entre planos de la red cristalina (nm)

$\theta$ : ángulo de difracción (rad).

Por otra parte, el tamaño de dominio cristalino está relacionado con FWHM a través de la ecuación de Debye – Scherrer [45]:

$$L_c = \frac{0,9\lambda}{\beta_{1/2} \cos(\theta)} \quad (\text{nm}) \quad (\text{Ec. D6.2.})$$

donde:  $\lambda$ : longitud de onda de los rayos X (0,15406 nm)

$\beta_{1/2}$ : FWHM del pico C(0 0 2) (rad)

$\theta$ : ángulo de difracción (rad).

Los difractogramas de las nanofibras de carbono no presentaron los picos correspondientes a NiO pero sí los picos de Ni, de manera que las partículas catalíticas de níquel no se han oxidado por estar expuestas al aire ambiental tras la síntesis de las nanofibras.

También se estudiaron los catalizadores de platino para conocer el tamaño de cristal de Pt y la distancia entre partículas de Pt. Para cada espectrograma (figura D6.3.), se ha realizado el ajuste de los picos correspondientes a la familia de planos de Pt (2 2 0)

utilizando funciones de Gauss, Lorentz y Pseudo-Voigt. Se escogió el ajuste a una curva gaussiana (figura D6.3.) debido a que los resultados de tamaño de cristal de Pt eran más acordes a lo esperado.

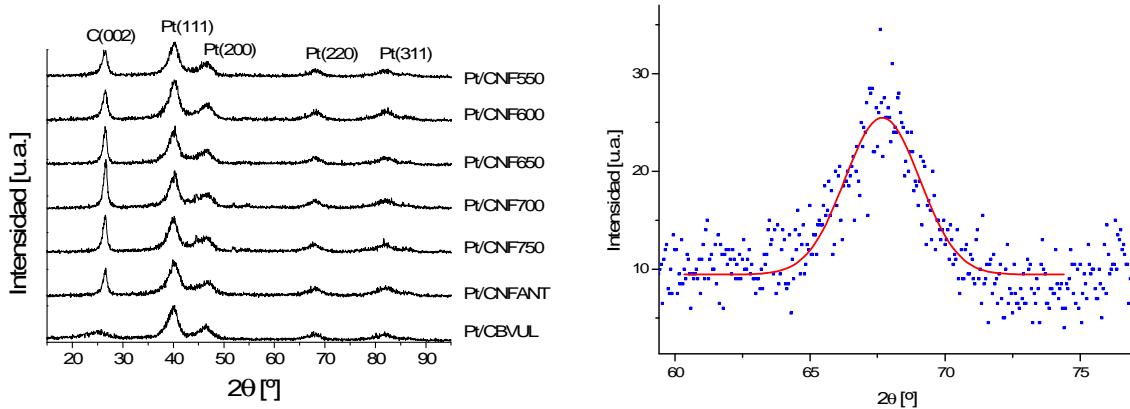


Figura D6.3.. Izquierda: Espectrogramas XRD de electrocatalizadores Pt/C.  
Derecha: ajuste gaussiano del pico Pt (2 0 0) de Pt/CNF750.

Mediante este ajuste se obtienen los valores del ángulo de difracción  $2\theta$  y la anchura de pico FWHM (tabla D6.2.):

Tabla D6.2. Concentraciones másicas de Pt de los catalizadores mediante EDX.

ID Muestra	$2\theta$ °	FWHM °
Pt/CNF550	68,04	2,90
Pt/CNF600	68,09	3,16
Pt/CNF650	67,91	2,84
Pt/CNF700	67,93	3,09
Pt/CNF750	67,68	3,26
Pt/CNFANT	68,02	3,27
Pt/CBVUL	67,78	3,28

El tamaño de cristal de Pt se ha calculado con la siguiente fórmula:

$$d_{Pt} = \frac{0,94 \cdot \lambda}{\sqrt{FWHM^2 - 0,088^2} \cdot \frac{\pi}{180} \cdot \cos\left(\frac{2\theta\pi}{360}\right)} \quad (\text{nm}) \quad (\text{Ec. D6.3.})$$

Por último, la distancia entre partículas de platino en el soporte carbonoso ha sido calculado mediante la siguiente ecuación [25]:

$$D_{Pt-Pt} = \frac{10^7}{3} \sqrt{\frac{\sqrt{3}\rho_{Pt}d_{Pt-XRD}^3 S_{BET} (1 - c_{Pt})}{c_{Pt}}} \quad (\text{nm}) \quad (\text{Ec. D6.4.})$$

donde:  $D_{Pt-Pt}$ : distancia media entre partículas de Pt (nm)

$\rho_{Pt}$ : densidad del platino (g/cm<sup>3</sup>)

$d_{Pt-XRD}$ : tamaño de cristal calculado con XRD (cm)

$S_{\text{BET}}$ : área superficial ( $\text{cm}^2/\text{g}$ )  
 $c_{\text{Pt}}$ : concentración másica de Pt en el catalizador ( $\text{g}_{\text{Pt}}/\text{g}_{\text{cat}}$ ).

## D7. Análisis termogravimétrico (TGA)

La termogravimetría (TG) se basa en la medida de la variación de la masa de una muestra cuando es sometida a un programa de temperatura en una atmósfera controlada [27]. La variación de masa puede ser una pérdida o una ganancia de masa. El registro de la masa puede realizarse en función de la temperatura (aumento de la temperatura con el tiempo) o en función del tiempo (proceso isotermo).

Los materiales carbonosos y los catalizadores de platino se han sometido a una reacción de oxidación en aire con variación a velocidad constante de la temperatura (5  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ) entre temperatura ambiente y 900  $^{\circ}\text{C}$ . El equipo utilizado se muestra en la figura D7.1., además en el termograma de dicha figura se puede observar cómo la muestra pierde masa a medida que aumenta la temperatura debido a la oxidación del carbono principalmente.

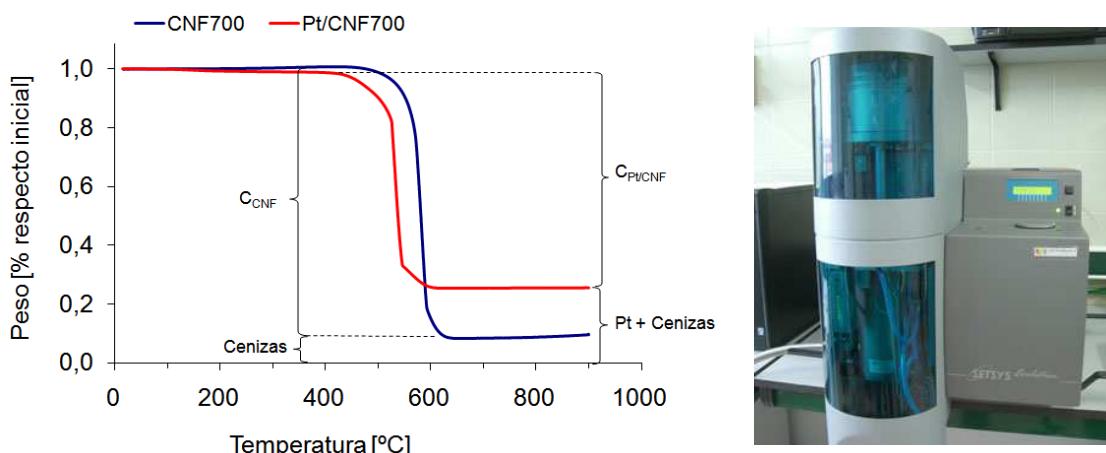


Figura D7.1. Izquierda: análisis TGA de CNF700 y Pt/CNF700. Derecha: equipo termogravimétrico.

Se ha supuesto que el platino no se ve oxidado en el proceso, al menos de forma significativa. Se ha calculado su concentración por diferencia de pérdida de masa mediante la siguiente fórmula:

$$\begin{aligned} \% \text{ Pt} &= (\% \text{ Pt} + \% \text{ Cenizas}) - \left( \frac{\% \text{ Cenizas}}{100 - \% \text{ Cenizas}} \cdot (100 - (\% \text{ Pt} + \% \text{ Cenizas})) \right) = \\ &= (\% \text{ Pt} + \% \text{ Cenizas}) - \left( \frac{\% \text{ Cenizas}}{\% C_{\text{CNF}}} \cdot \% C_{\text{Pt/CNF}} \right) \end{aligned} \quad (\text{Ec. A.2.})$$

Las concentraciones másicas de platino obtenidas (tabla D7.1.) son próximas a las aportadas por el análisis EDX (tabla D5.1.).

Tabla D7.1. Concentraciones de materiales carbonosos y catalizadores mediante TGA.

ID Muestra	Cenizas CNF %	(Pt + Cenizas) Pt/CNF %	Pt Pt/CNF %
CNF550 – Pt/CNF550	7,4	28,1	22,4
CNF600 – Pt/CNF600	8,5	24,9	17,9
CNF650 – Pt/CNF650	8,0	23,7	17,1
CNF700 – Pt/CNF700	8,3	25,4	18,6
CNF750 – Pt/CNF750	7,6	27,7	21,8
CNFANT – Pt/CNFANT	19,5	31,2	14,5
CBVUL – Pt/CBVUL	2,0	22,5	20,9

## D8. Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM)

A diferencia de la microscopía electrónica de barrido (SEM), la de transmisión (HRTEM) no aporta imágenes en tres dimensiones pero permite observar la estructura del material con gran resolución (0,28 nm).

El mecanismo de este tipo de microscopía consiste en incidir un haz de electrones sobre la muestra a analizar. Una parte de los electrones rebotan o son absorbidos por la muestra mientras que otros la atraviesan, generando un difractograma que puede ser transformado directamente en una imagen mediante lentes magnéticas que es la proyección de la estructura cristalina a lo largo de la dirección de los electrones.

El equipo de microscopía electrónica de transmisión utilizado es el siguiente (figura D8.1.):

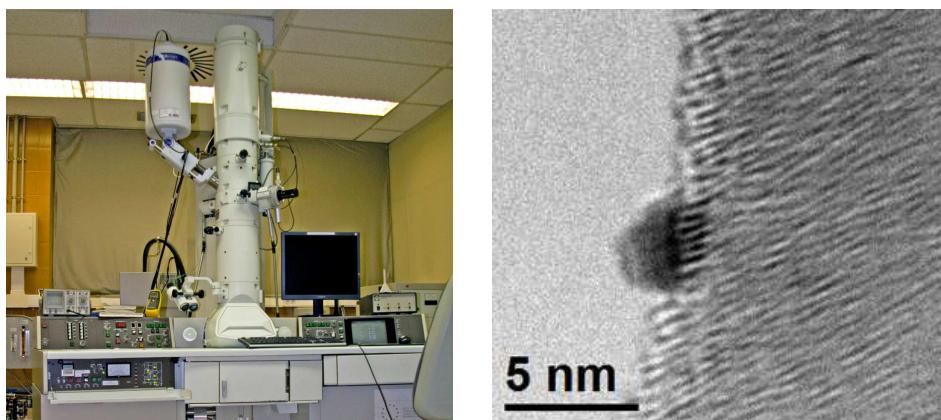


Figura D8.1. Izquierda: microscopio electrónico de transmisión de alta resolución (HRTEM).

Derecha: imagen HRTEM de una partícula de Pt sobre CNF650.

En varias micrografías HRTEM de los catalizadores de este proyecto se han observado partículas metálicas de platino de aproximadamente 3 nm, valor acorde con los tamaños reportados por el análisis XRD (tabla 3.8. Memoria). Un ejemplo de este hecho se muestra en la figura D8.1., en la que se observa claramente el borde de los planos grafénicos donde se halla la partícula catalítica de platino.



## Anexo E. CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA

### E1. Sistema de medida

El circuito eléctrico del sistema de medida de conductividad eléctrica es el siguiente (figura E1.1.):

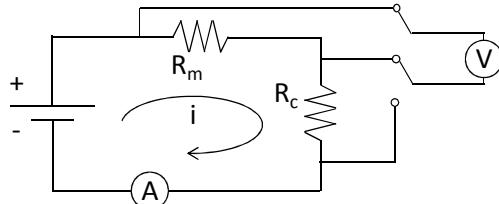


Figura E1.1. Circuito eléctrico del sistema de medida de conductividad eléctrica.

Para calcular la resistencia de la muestra se realiza un barrido de corriente de 0 mA a 20 mA. Puesto que el parámetro de entrada de la fuente de alimentación es el potencial, es necesario estimar la resistencia de la muestra para conocer qué potencial corresponde a 20 mA. Dicha estimación se obtiene midiendo las caídas de potencial y con el valor de la resistencia calibrada aplicando un potencial total de entre 0,1 V y 1 V:

$$R_m = \frac{V_m}{i} = \frac{V_m}{V_c} R_c \quad (\text{Ec. E1.1.})$$

Tras estimar la resistencia de la muestra se hace el barrido de potencial en 10 pasos, obteniendo la resistencia de la pendiente de la recta (ley de Ohm):

$$V_m = R_m \cdot i \quad (\text{Ec. E1.2.})$$

En realidad, esta resistencia  $R_m$  engloba a la de la muestra y a las externas, de manera que hay que eliminar la contribución de las resistencias externas. Para ello se realiza un ensayo en blanco con el mismo procedimiento descrito pero sin muestra dentro del cilindro contenedor, de tal manera que:

$$R'_m = R_m - R_{ext} \quad (\text{Ec. E1.3.})$$

Una vez conocida la resistencia de la muestra ( $R'_m$ ), la conductividad eléctrica se calcula con la siguiente fórmula:

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = \frac{l}{R'_m A} \quad (\text{S/cm}) \quad (\text{Ec. E1.4.})$$

donde:  $\rho$ : resistividad eléctrica de la muestra ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )

$R'_m$ : resistencia de la muestra ( $\Omega$ )

$A$ : sección de la columna de muestra ( $\text{cm}^2$ )

$l$ : longitud de la columna de muestra (cm).

## E2. Experimentos adicionales

La conductividad eléctrica medida en las columnas de material carbonoso se ve afectada por la distribución de granos [12] de tal manera que, cuantos más contactos se den entre granos, menos resistencia al paso de la corriente eléctrica ofrecerán.

Con el fin de conocer en qué medida afectaba la distribución de granos se realizaron ensayos de conductividad eléctrica con diferentes granulometrías. La muestra ensayada fue sintetizada en las mismas condiciones que CNF550 pero su obtención no fue realizada por el autor de este trabajo. Para cada granulometría se utilizó aproximadamente 450 mg de muestra, obteniendo resultados bastante similares (figura E2.1.). En base a este ensayo, se decidió utilizar una granulometría de 100 – 200  $\mu\text{m}$  en el resto de ensayos de conductividad eléctrica.

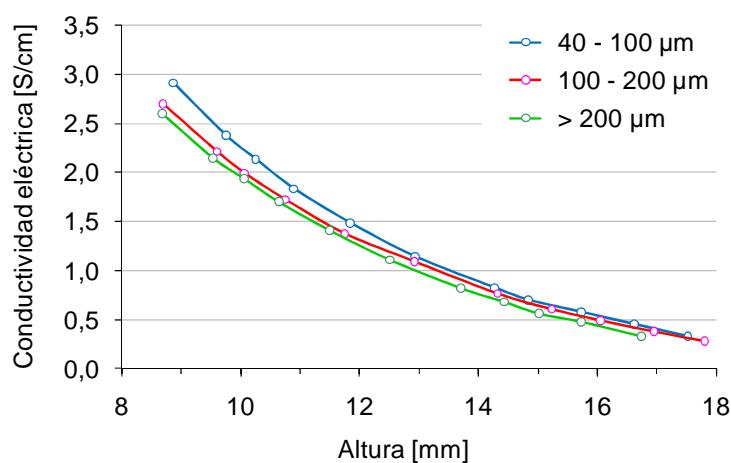


Figura E2.1. Conductividad eléctrica para diferentes granulometrías de material.

En el estudio de conductividad eléctrica de los distintos materiales de preparación propia no se ha considerado el hecho de que en las muestras hay partículas del precursor catalítico, al igual que en las dos muestras comerciales también hay partículas no carbonosas.

Los análisis de XRD, como se ha comentado anteriormente, concluyeron que las partículas catalíticas tras la síntesis de nanofibras de carbono no se ven oxidadas al ser expuestas al aire ambiental, al menos no en gran medida. Los ensayos de conductividad para conocer el efecto del catalizador se realizaron en una situación desfavorable usando catalizador totalmente oxidado, ya que la resistencia a la corriente eléctrica en óxidos es muy alta (figura E2.2.). El precursor catalítico basado en níquel empleado tiene una granulometría inferior a 100  $\mu\text{m}$  y se ensayaron dos cantidades de muestra. La conductividad medida resultó ser en torno a cinco órdenes de magnitud menor que la obtenida en CNF550 (muestra de preparación propia menos conductora).

Para completar este estudio de la contribución del catalizador, se mezcló la muestra CBVUL con catalizador. Con el fin de que las condiciones fueran lo más parecidas posibles a las del estudio principal, se mezcló una cantidad de precursor catalítico de tal manera que la concentración de Ni fuera similar a la obtenida en las nanofibras (máximo de 6% en

peso). En la figura E2.2. se puede observar el efecto del catalizador, el cual hace disminuir de forma leve la conductividad eléctrica para una misma altura, siendo más acusada esta diferencia en cantidades pequeñas de muestra (100 y 250 mg).

A pesar de la diferencia observada, ésta no es de gran importancia para el estudio principal ya que el principal objetivo ha sido comparar muestras entre sí en condiciones similares.

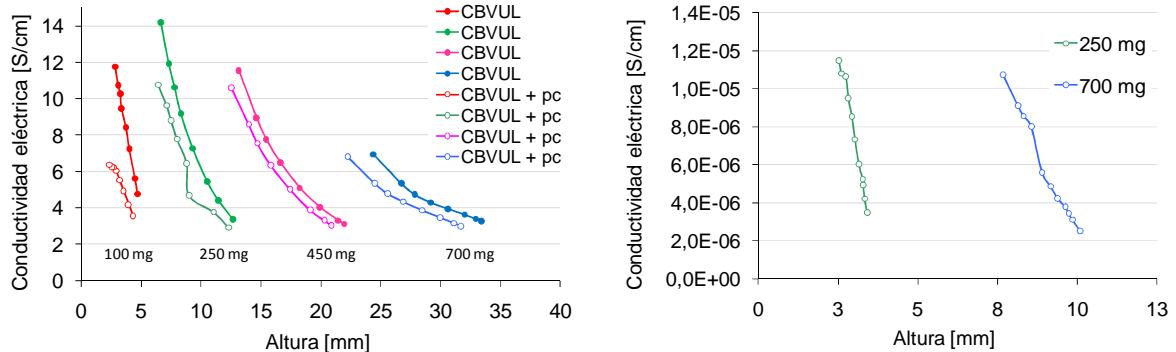


Figura E2.2. Comparación de conductividad eléctrica entre muestras con precursor catalítico (pc) y sin éste.

### E3. Teoría de la percolación

La teoría de la percolación es conocida por ser una buena herramienta en el estudio de medios heterogéneos. Permite estudiar el comportamiento crítico de algunas propiedades físicas en las condiciones cercanas a un medio con composición aleatoriamente desordenado. En el presente estudio, se pueden aproximar las columnas de material carbonoso a una mezcla heterogénea de granos conductores (CNF) y no conductores (aire), expresando la conductividad eléctrica de la siguiente forma [12]:

$$\sigma \propto (\phi - \phi_c)^t \quad (\text{Ec. E3.1.})$$

donde:  $\sigma$ : conductividad electrónica

$\Phi$ : fracción volumétrica de la fase conductora

$\Phi_c$ : valor mínimo de  $\Phi$ . Es la fracción volumétrica correspondiente a la columna sin compactar.

$t$ : exponente dependiente únicamente de la dimensionalidad del sistema.

Imponiendo varias simplificaciones a la ecuación general de la media efectiva (GEM) [12] se obtiene una fórmula de estructura similar a la ec. E3.1.:

$$\sigma_m = \sigma_h \left( \frac{\phi - \phi_c}{1 - \phi_c} \right)^t \quad (\text{Ec. E3.2.})$$

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

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

$\Phi$ : fracción volumétrica de los granos

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

$t'$ : exponente de percolación dependiente de la morfología de los granos.

Los valores de conductividad  $\sigma_m$  corresponden a las masas ensayadas que han presentado los valores máximos de conductividad en cada muestra. La fracción volumétrica  $\Phi$  es el cociente entre la densidad aparente de la columna compactada ( $\rho_{ac}$ ) y la densidad de grano ( $\rho_g$ ):

$$\phi = \frac{\rho_{ac}}{\rho_g} \quad (\text{Ec. E3.3.})$$

La fracción volumétrica denominada umbral de percolación  $\Phi_c$  es constante para todas las presiones en una muestra dada. Ésta se calcula como el cociente entre la densidad aparente de la columna sin compactar ( $\rho_a$ ) y la densidad de grano ( $\rho_g$ ):

$$\phi_c = \frac{\rho_a}{\rho_g} \quad (\text{Ec. E3.4.})$$

Los valores de densidades aparentes sin compactar ( $\rho_a$ ) usados en los cálculos se encuentran sobreestimados ya que se tomaron los de las densidades aparentes a presión mínima (0,5 MPa). Dicha aproximación, conlleva una sobreestimación de la fracción volumétrica y, por tanto, una subestimación de las conductividades de la fase conductora ( $\sigma_h$ ).

Linealizando la ec. E3.2. se obtienen los valores de  $\sigma_h$  y  $t'$  por regresión lineal (figura E3.1. y tabla E3.1.):

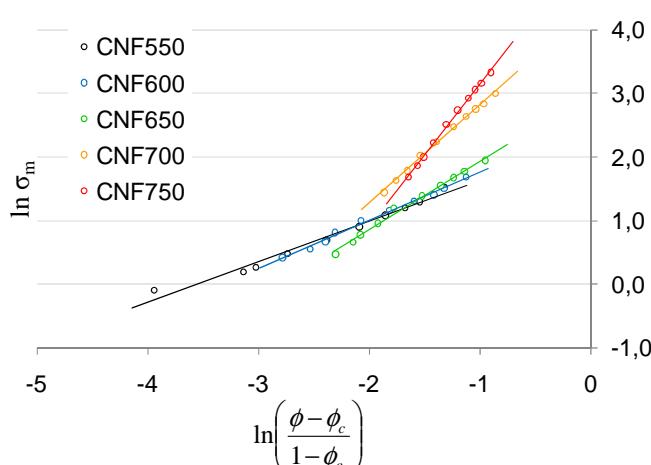


Tabla E3.1. Resultados teoría de la percolación.

ID Muestra	$\sigma_h$ S/cm	$t'$	$R^2$
CNF550	9,6	0,63	0,981
CNF600	12,4	0,76	0,993
CNF650	20,2	1,08	0,992
CNF700	78,0	1,55	0,997
CNF750	215,9	2,23	0,997

Figura E3.1. Regresión lineal aplicando la teoría de la percolación.

## Anexo F. ACTIVIDAD ELECTROCATALÍTICA

### F1. Área superficial electroactiva y teórica

Las áreas superficiales electroactivas (ESCA) se han calculado a partir del pico de adsorción de hidrógeno de los voltamperogramas cíclicos (figura F1.1.) considerando que se adsorbe un átomo de hidrógeno por cada átomo de platino, poniendo en juego una carga de  $2,1 \text{ C/m}^2 \text{ Pt}$  [37]:



La fórmula utilizada ha sido la siguiente:

$$ECSA \left( \frac{m^2}{g_{Pt}} \right) = \frac{Q_H [C]}{2,1 \left[ \frac{C}{m^2} \right] \cdot w [g_{Pt}]} \quad (\text{Ec. F1.2.})$$

donde:  $Q_H$ : se calcula dividiendo el área del pico de adsorción de hidrógeno entre la velocidad de barrido de potencial:

$$Q_H = \frac{[V \cdot A]}{\left[ \frac{V}{s} \right]} = [A \cdot s] = [C] \quad (\text{Ec. F1.3.})$$

w: es la cantidad de platino existente en el área del electrodo en contacto con el electrolito ( $0,2 \text{ cm}^2$ ).

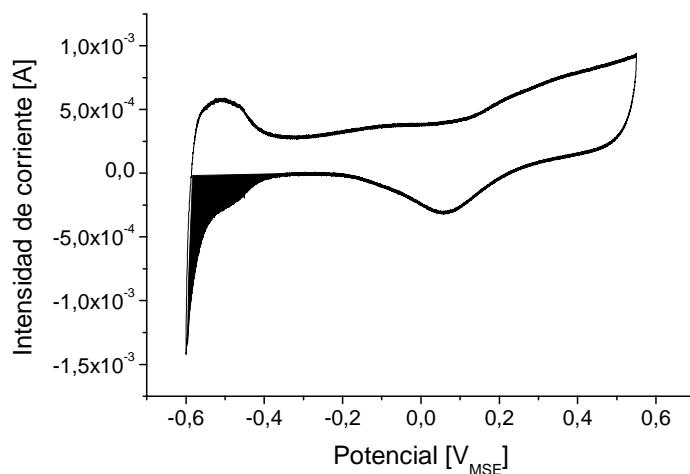


Figura F1.1. Voltamperograma cíclico a  $25^\circ\text{C}$  del electrodo E-ETEK.

Las áreas superficiales teóricas (MSA) de las partículas de platino se calcularon suponiendo que éstas son esferas perfectas y que toda su superficie está disponible electroquímicamente hablando:

$$MSA \left( \frac{m^2}{g_{Pt}} \right) = \frac{S_{esfera} [m^2]}{V_{esfera} [m^3] \cdot \rho_{Pt} \left[ \frac{g_{Pt}}{m^3} \right]} = \frac{6}{d_{Pt} \cdot \rho_{Pt}} \quad (\text{Ec. F1.4.})$$

## F2. Interrupción de corriente

El rendimiento de una celda de combustible se ve disminuido respecto al ideal debido a varias pérdidas de polarización o sobrevoltaje. Como ya se comentó en la introducción de la Memoria, éstas son: pérdidas por activación, pérdidas óhmicas y pérdidas por transferencia de materia.

Las pérdidas de potencial de carácter óhmico son causadas por la resistencia al flujo de electrones a través de los contactos y componentes de la celda (electrodos, capa de difusión de gases y cables) y por la resistencia iónica entre el electrolito y los electrodos. Estas pérdidas de transferencia de iones se pueden reducir disminuyendo la separación entre electrodos o utilizando otro electrolito con más conductividad iónica.

Dicha resistencia óhmica obedece la ley de Ohm:

$$\eta_{ohm} = i \cdot R_{ohm} \quad (\text{Ec. F2.1.})$$

La resistencia de carácter óhmico puede determinarse mediante varios métodos [46] siendo el de corriente interrumpida el utilizado en este estudio. Este método se basa en el comportamiento del potencial de la celda ante un cambio brusco de la corriente eléctrica. En el presente estudio ha consistido en interrumpir la corriente eléctrica repentinamente registrando el potencial en todo momento. La caída de potencial a una corriente dada determinará la resistencia,  $R_{ohm} = \Delta V / i$  (figura F2.1.).

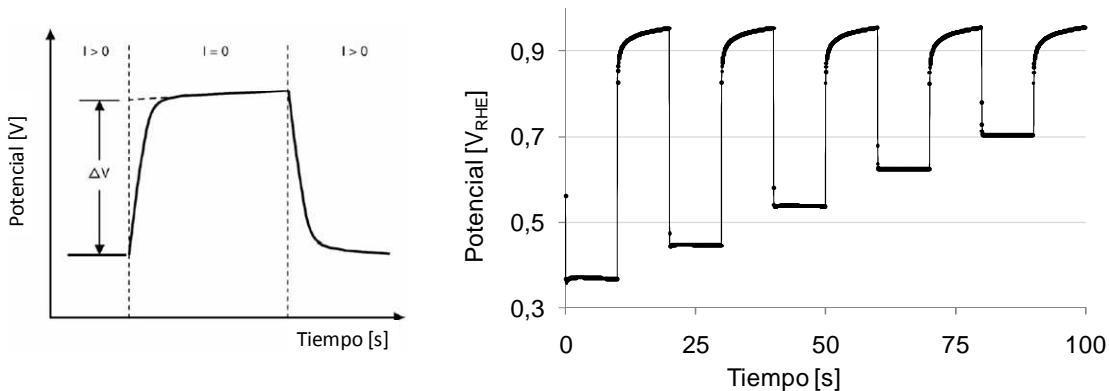


Figura F2.1. Esquema (izquierda) [46] y ejemplo para E-Pt/CNF600 (derecha) del método interrupción de corriente.

Como se puede observar en la figura F2.1., se han realizado cinco interrupciones de corriente obteniendo un promedio de las resistencias. En la figura F2.2. y tabla F2.1. se puede observar cómo la resistencia óhmica aumenta tras la degradación del Pt,

posiblemente debido a que una pequeña parte del soporte carbonoso se ha degradado por someter el electrodo a altos potenciales [33].

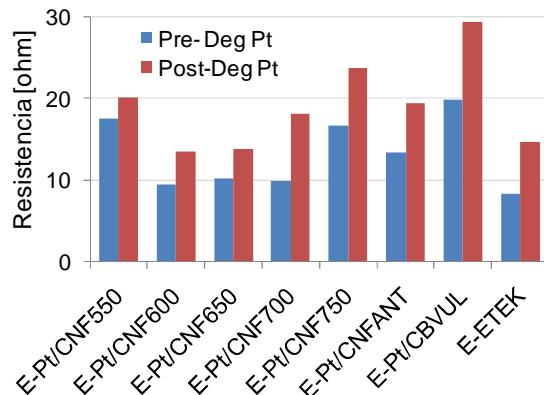


Figura F2.2. Resistencias óhmicas a 25 °C antes y después de la degradación de Pt.

Tabla F2.1. Resistencias óhmicas a 25 °C antes y después de la degradación de Pt.

ID Electrodo	Resistencia óhmica ohm	
	Pre-Deg Pt	Post-Deg Pt
E-Pt/CNF550	17	20
E-Pt/CNF600	9	13
E-Pt/CNF650	10	14
E-Pt/CNF700	10	18
E-Pt/CNF750	17	24
E-Pt/CNFANT	13	19
E-Pt/CBVUL	20	29
E-ETEK	8	15

En cuanto a la variación con la temperatura (figura F2.3. y tabla F2.2.), a medida que aumenta ésta disminuye la resistencia óhmica. Dicho descenso se debe principalmente a que el coeficiente de difusividad (ley de Fick) aumenta con la temperatura facilitando el transporte de protones en su seno.

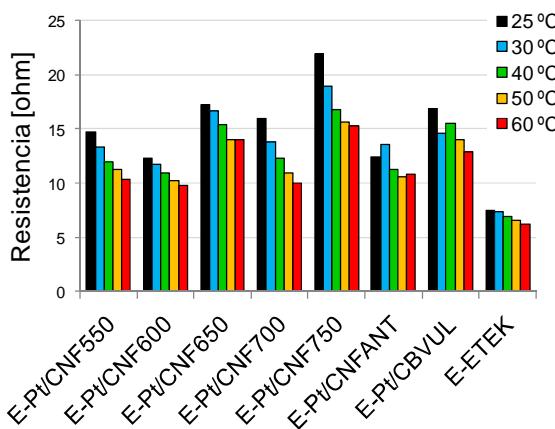


Figura F2.3. Resistencia óhmica en función de la temperatura.

Tabla F2.2. Resistencia óhmica en función de la temperatura.

ID Electrodo	Resistencia óhmica ohm				
	25 °C	30 °C	40 °C	50 °C	60 °C
E-Pt/CNF550	15	13	12	11	10
E-Pt/CNF600	12	12	11	10	10
E-Pt/CNF650	17	17	15	14	14
E-Pt/CNF700	16	14	12	11	10
E-Pt/CNF750	22	19	17	16	15
E-Pt/CNFANT	12	14	11	11	11
E-Pt/CBVUL	17	15	15	14	13
E-ETEK	7	7	7	7	6

### F3. Pendiente de Tafel

Las pérdidas por activación están asociadas con la cinética de la reacción de reducción de oxígeno, pudiendo expresarse mediante la ecuación de Tafel [47]:

$$\eta_{act} = \frac{RT}{\alpha z F} \log\left(\frac{i}{i_0}\right) = a + b \cdot \log i$$

donde: R: constante universal de los gases

- T: temperatura  
 $\alpha$ : coeficiente de transferencia de carga  
 F: constante de Faraday  
 i: corriente generada  
 $i_0$ : corriente de intercambio  
 z: número de electrones  
 b: pendiente de Tafel.

Mediante la representación del potencial de polarización en régimen pseudoestacionario sin la contribución resistiva ( $E+IR$ ,  $V_{RHE}$ ) frente al logaritmo de la actividad mísica ( $\log j$ ,  $A/g_{Pt}$ ) se obtiene la pendiente de Tafel (figura F3.1.). La resistencia utilizada es la calculada con el método de interrupción de corriente y la intensidad de corriente I se ha tomado en valor absoluto, al igual que la actividad mísica  $j$ .

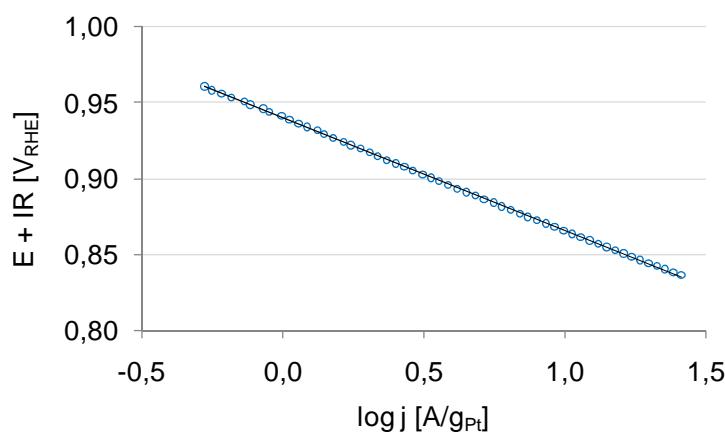


Figura F3.1. Representación de la pendiente de Tafel del electrodo E-Pt/CNF600 a 25 °C en régimen pseudoestacionario.