



- TRABAJO FIN DE MÁSTER -

MÁSTER DE INICIACIÓN A LA INVESTIGACIÓN EN
INGENIERÍA QUÍMICA Y MEDIO AMBIENTE

Curso 2009-2010

**INFLUENCIA DE LAS CONDICIONES DE
OXIDACIÓN EN LAS PROPIEDADES DE
CATALIZADORES DE Fe SOPORTADOS
SOBRE VULCAN PARA LA REDUCCIÓN DE
CO₂ A PRODUCTOS DE ALTO VALOR
AÑADIDO**

AUTOR:

Sara Pérez Rodríguez

DIRECTOR:

M^a Jesús Lázaro Elorri

Energía y Medio Ambiente

Instituto de Carboquímica, CSIC

PONENTE:

Javier Herguido Huerta

Ingeniería Química y Tecnología Medio Ambiente

Universidad de Zaragoza

Zaragoza, Septiembre 2010

AGRADECIMIENTOS

Me gustaría agradecer a todas las personas que han hecho posible la realización de este Trabajo Fin de Máster:

- En primer lugar, a la Dra. M. J. Lázaro, Directora de este trabajo en el Instituto de Carboquímica (CSIC), por su interés, dedicación e inestimable ayuda, sin las cuales no hubiera sido posible el desarrollo del proyecto.
- A los Dr. M. J. Lázaro y R. Moliner, por darme la oportunidad de realizar este trabajo en el grupo de Conversión de Combustibles Fósiles y Valorización de Residuos, del Instituto de Carboquímica.
- Al Dr. Juan Adánez, Director del Instituto de Carboquímica, por permitirme realizar este proyecto en las instalaciones del centro.
- Al Dr. Javier Herguido, Coordinador del Máster de Iniciación a la Investigación en Ingeniería Química y Medio Ambiente y Ponente del trabajo, por su serenidad en la supervisión y preocupación constante.
- A la Dra. Elena Pastor de la Universidad de La Laguna por toda la ayuda que me ha prestado en la parte electroquímica.
- A los compañeros del máster por los buenos ratos en clase y por el compañerismo y aprecio con el que siempre me habéis tratado.
- A todos los compañeros de laboratorio por los buenos momentos que me hacéis pasar día a día y por vuestro apoyo incondicional. Especialmente a Elena, Sonia, Cinthia y David, por darme la fuerza necesaria en los momentos más bajos.
- A todos los compañeros del voluntariado en Errachidia por vuestra confianza en mí y vuestro interés en el proyecto. Especialmente a vosotros, Rubén y Oussam, por escucharme en cualquier momento y a todos esos chiquitos de menos de 10 años que me han hecho crecer como persona.
- A todos mis amigos porque siempre tuvieron un rato para desconectar conmigo. Especialmente a Brezo, Bea, Nieves, Ana y Carol por hacerme sentir tan especial, y a ti Chuse por tus canciones al atardecer.
- A mis padres, mi hermano y mi yaya, por confiar siempre en mí y demostrármelo todos los días.

De nuevo, gracias a todos por ser la fuerza y el empuje que me ha llevado a la realización de este Trabajo Fin de Máster. Sin vosotros, nada de esto hubiera sido posible.

RESUMEN

- INFLUENCIA DE LAS CONDICIONES DE OXIDACIÓN EN LAS PROPIEDADES DE CATALIZADORES DE Fe SOPORTADOS SOBRE VULCAN PARA LA REDUCCIÓN DE CO₂ A PRODUCTOS DE ALTO VALOR AÑADIDO -

La concentración de CO₂ en el aire ha aumentado de forma alarmante durante los últimos años, provocando que dicho gas sea el principal causante del efecto invernadero. Por ello, la reducción de sus emisiones es asunto prioritario a nivel global. Hasta el momento, se han propuesto diversas estrategias para mitigar el aumento de la concentración de CO₂ en la atmósfera. Una posibilidad es la reutilización del CO₂, reduciéndolo electroquímicamente a productos útiles para la industria química, de forma que se obtienen productos valiosos a la vez que se reducen las emisiones.

En el presente Trabajo Fin de Máster se han preparado y caracterizado diversos catalizadores de Fe soportados sobre el negro de carbono Vulcan XC-72R, para ser utilizados en la reducción electrocatalítica de CO₂. Previamente, el soporte se sometió a distintos tratamientos de oxidación con HNO₃, para modificar su morfología y química superficial, y así poder estudiar la influencia de la funcionalización sobre las propiedades de los catalizadores. La reactividad de estos catalizadores hacia la reducción de CO₂ se estudió en medio alcalino, a temperatura ambiente y presión atmosférica. Además, se comparó la actividad de los catalizadores de Fe con la de un catalizador de Pt sintetizado por el mismo método.

Los soportes fueron caracterizados aplicando experimentos de desorción a temperatura programada (TPD), análisis elemental, difracción de rayos X (XRD), microscopía electrónica de barrido (SEM), fisisorción de N₂ y experimentos de oxidación a temperatura programada (TPO). Por otro lado, los catalizadores se caracterizaron físico-químicamente por energía de dispersión de rayos X (EDX), SEM, XRD y fisisorción de N₂.

La actividad de los catalizadores sintetizados, así como la formación de productos gaseosos y volátiles de los procesos electroquímicos, se siguieron “in-situ” mediante espectrometría de masas diferencial electroquímica (DEMS). Esta técnica, no comercial y no utilizada extensamente, aporta más información que técnicas puramente electroquímicas como son la voltamperometría cíclica y cronoamperometría.

De la caracterización de los soportes, se concluyó que se crearon grupos oxigenados superficiales tras los tratamientos de oxidación, sin afectar significativamente a las propiedades texturales y morfológicas de los soportes, así como a su estabilidad química.

Finalmente, de la caracterización de los catalizadores, se dedujó que la funcionalización de los soportes aumentaba显著mente la actividad catalítica hacia la formación de productos hidrogenocarbonados, haciendo más interesante este proceso de reutilización de CO₂.

ÍNDICE

ÍNDICE DE FIGURAS	- 9 -
ÍNDICE DE TABLAS	- 11 -
1. INTRODUCCIÓN	- 13 -
1.1. INTRODUCCIÓN Y ANTECEDENTES DEL TRABAJO	- 13 -
1.2. ALCANCE Y OBJETIVO DEL TRABAJO	- 17 -
1.3. MARCO DEL TRABAJO	- 18 -
1.4. ESTRUCTURA DEL TRABAJO	- 19 -
2. NEGROS DE CARBONO – VULCAN XC-72R	- 21 -
2.1. PRODUCCIÓN DE NEGROS DE CARBONO	- 21 -
2.2. POTENCIAL DEL VULCAN XC-72R COMO SOPORTE DE ELECTROCATALIZADORES	- 22 -
2.3. EFECTO DE LA QUÍMICA SUPERFICIAL DEL SOPORTE	- 23 -
3. PARTE EXPERIMENTAL	- 25 -
3.1. FUNCIONALIZACIÓN DEL VULCAN XC-72R	- 25 -
3.2. SÍNTESIS DE LOS CATALIZADORES DE Fe Y Pt	- 26 -
3.3. CARACTERIZACIÓN FÍSICO-QUÍMICA	- 27 -
3.4. CARACTERIZACIÓN ELECTRO-QUÍMICA	- 28 -
4. RESULTADOS	- 31 -
4.1. CARACTERIZACIÓN DEL VULCAN XC-72R	- 31 -
4.2. CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES	- 39 -
4.2.1. CARACTERIZACIÓN FÍSICO-QUÍMICA	- 39 -
4.2.1. CARACTERIZACIÓN ELECTRO-QUÍMICA	- 45 -
5. CONCLUSIONES	- 49 -
6. BIBLIOGRAFÍA	- 51 -

ANEXOS

ANEXO A. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN	- 59 -
A.1. CARACTERIZACIÓN FÍSICO-QUÍMICA	- 59 -
A.1.1. DESORCIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA (TPD)	- 59 -
A.1.2. ANÁLISIS ELEMENTAL	- 60 -
A.1.3. DIFRACCIÓN DE RAYOS X (XRD)	- 60 -
A.1.4. MICROSCOPÍA ELECTRÓNICA DE BARRIDO – ENERGÍA DE DISPERSIÓN DE RAYOS X (SEM-EDX)	- 62 -
-	
A.1.5. FISISORCIÓN DE N₂	- 62 -
A.1.6. OXIDACIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA (TPO)	- 64 -
A.2. CARACTERIZACIÓN ELECTRO-QUÍMICA	- 64 -
A.2.1. ESPECTROMETRÍA DE MASAS DIFERENCIAL ELECTOQUÍMICA (DEMS)	- 64 -

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1-1. Evolución de la concentración de CO ₂ en la atmósfera desde 1960 a 2010	- 13 -
Figura 1-2. Reactor photoelectrocatalítico (PEC, Photoelectrocatalytic)	- 16 -
Figura 2-1. Esquema del proceso de síntesis de los negros de carbono	- 21 -
Figura 2-2. Principales grupos oxigenados en la superficie de los materiales carbonosos	- 24 -
Figura 3-1. Vulcan XC-72R	- 25 -
Figura 3-2. Montaje de oxidación en fase líquida	- 25 -
Figura 3-3. Síntesis de catalizadores: Izq. Precursor metálico/EG - Dcha. Adicción del Vulcan	- 26 -
Figura 4-1. Evolución del CO ₂ (A) y CO (B) para el Vulcan XC-72R funcionalizado	- 31 -
Figura 4-2. Morfología de los negros de carbono	- 34 -
Figura 4-3. Planos grafíticos en las partículas primarias de los negros de carbono	- 34 -
Figura 4-4. Imágenes SEM del Vulcan XC-72R	- 35 -
Figura 4-5. Imágenes SEM del Vulcan XC-72R oxidado: A y B) Vulcan NSTa0,5, C y D) Vulcan NcTb2	- 35 -
Figura 4-6. Difractogramas del Vulcan XC-72R funcionalizado	- 36 -
Figura 4-7. Isotermas de adsorción-desorción de N ₂ del Vulcan XC-72R funcionalizado	- 37 -
Figura 4-8. Distribución de tamaños de poro del Vulcan XC-72R funcionalizado	- 38 -
Figura 4-9. Curvas TPO del Vulcan XC-72R funcionalizado	- 38 -
Figura 4-10. Imágenes SEM de los catalizadores de Fe y Pt: A) Pt/Vulcan, B) Fe/Vulcan, C) Fe/Vulcan NSTa0.5 y D) Fe/Vulcan NcTb2	- 40 -
Figura 4-11. Difractogramas de los catalizadores de Fe	- 41 -
Figura 4-12. Difractograma del catalizador de Pt/Vulcan XC-72R	- 41 -
Figura 4-13. Isotermas de adsorción-desorción de N ₂ de los catalizadores: A) Catalizadores de Fe, B) Catalizador Fe/Vulcan y Pt/Vulcan	- 42 -
Figura 4-14. Isotermas de adsorción-desorción de N ₂ : Vulcan y Fe/Vulcan	- 43 -
Figura 4-15. Distribución de los tamaños de poro de los catalizadores: A) Catalizadores de Fe, B) Catalizador Fe/Vulcan y Pt/Vulcan	- 43 -
Figura 4-16. Distribución de los tamaños de poro de los catalizadores: Vulcan y Fe/Vulcan	- 44 -
Figura 4-17. VCs (línea negra) y señal de masa m/z =2 (línea roja) en presencia de CO ₂ de los catalizadores. v = 10 mV s-1. Electrolito: NaHCO ₃	- 45 -
Figura 4-18. VCs (línea negra) y señal de masa m/z =2 (línea roja) en presencia de CO ₂ sobre el soporte y catalizador Fe/Vulcan NcTb2. v = 10 mV s-1. Electrolito: NaHCO ₃	- 46 -
Figura 4-19. Transitorio de corriente (negro) y señal de masa m/z = 29 (rojo) en presencia de CO ₂ sobre el soporte y catalizador Fe/Vulcan NcTb2. Ei = -0,2 V, Ef = -1,8 V. Electrolito: NaHCO ₃	- 47 -
Figura 4-20. VC (arriba) y señal de masa m/z = 45 (abajo) en presencia de CO ₂ sobre Fe/Vulcan NcTb2. v = 0,01 V s-1. Electrolito: NaHCO ₃	- 48 -

FIGURAS DE ANEXOS

Figura A-1. Instalación del equipo de TPD	- 59 -
Figura A-2. Equipo de análisis elemental	- 60 -
Figura A-3. Equipo de XRD	- 61 -
Figura A-4. Equipo de SEM-EDX	- 62 -
Figura A-5. Equipo de fisisorción de N ₂	- 63 -
Figura A-6. Equipo de TPO	- 64 -
Figura A-7. Espectrómetro de masas DEMS	- 66 -
Figura A-8. Esquema de celda de flujo de capa delgada	- 67 -

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 3-1. Nomenclatura del Vulcan XC-72R funcionalizado	- 26 -
Tabla 3-2. Caracterización físico-química	- 27 -
Tabla 4-1. Área de los picos de CO ₂ y CO obtenidos de la deconvolución de las curvas TPD	- 32 -
Tabla 4-2. Análisis elemental del Vulcan XC-72R funcionalizado	- 33 -
Tabla 4-3. Parámetros texturales del Vulcan XC-72R funcionalizado	- 36 -
Tabla 4-4. Carga metálica de los catalizadores de Fe y Pt sintetizados	- 39 -
Tabla 4-5. Parámetros texturales de los catalizadores	- 44 -

1. INTRODUCCIÓN

1.1. INTRODUCCIÓN Y ANTECEDENTES DEL TRABAJO

Las emisiones de CO₂ son el resultado inevitable de la combustión de los combustibles fósiles para la obtención de energía y electricidad (representando el 80% de las emisiones de CO₂ antropogénico) [1].

En las últimas décadas la concentración de CO₂ en la atmósfera ha aumentado de forma alarmante, como se puede observar en la Figura 1-1.

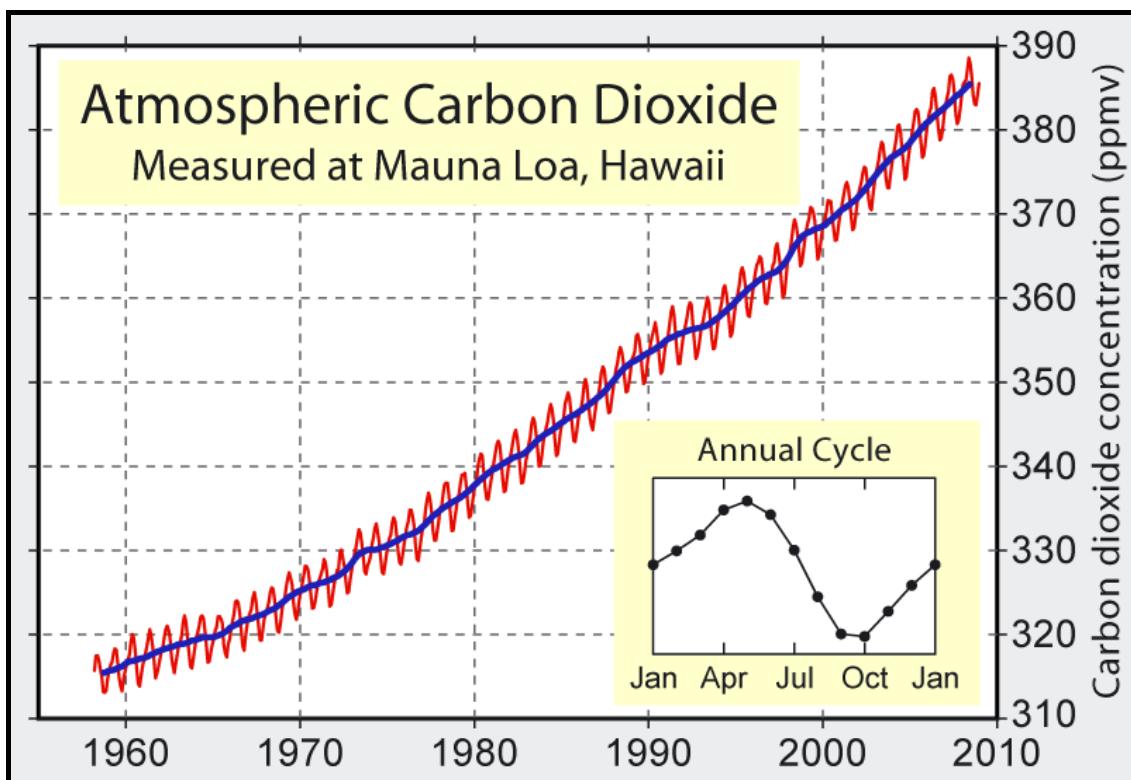


Figura 1-1. Evolución de la concentración de CO₂ en la atmósfera desde 1960 a 2010 [2]

Este progresivo aumento de las emisiones de CO₂ ha causado que dicho gas sea el principal responsable del efecto invernadero y que, por lo tanto, la reducción de su concentración en la atmósfera sea asunto prioritario a nivel global.

Hasta el momento se han propuesto diversas estrategias para mitigar el aumento de la concentración de CO₂ en la atmósfera como la recuperación/reutilización, la bioconversión, la disociación termoquímica y su uso químico [3]. Sin embargo, todavía es necesario encontrar nuevas soluciones, principalmente para instalaciones pequeñas, es decir, industrias cuya actividad principal no sea la generación de energía y que emiten CO₂ en pequeñas cantidades (< 50.000 tn/año).

De entre estas estrategias, la reutilización del CO₂, reduciéndolo a productos útiles para la industria química es una posibilidad que está cobrando un gran interés puesto que permite obtener productos valiosos a la vez que se reducen las emisiones. Además, algunos de los productos obtenidos en la reducción del CO₂, como el metanol, se pueden utilizar como fuente de energía [4]. La reutilización del CO₂ tiene la ventaja frente a su captura y almacenamiento, de que no supone ningún coste adicional y de que no requiere de lugares de almacenamiento cercanos a las fuentes de emisión. Sin embargo, no pretende ser una solución para grandes instalaciones productoras de energía ya que representa una forma para su reciclaje.

Se han desarrollado diferentes métodos para reutilizar el CO₂, como la reducción química, electroquímica, termoquímica, fotoquímica, etc. Entre ellos, la ruta electroquímica presenta una mayor selectividad a productos útiles [4,5].

Lógicamente, la electro-reducción de CO₂ sería llevada a cabo utilizando energías renovables, para resultar en un descenso neto de las emisiones de dicho gas. De entre las diferentes energías renovables, la posibilidad de utilizar energía solar para convertir el CO₂ a hidrocarburos y alcoholes presenta un gran potencial, ya que dicha energía se puede almacenar en forma de hidrocarburos líquidos, permitiendo el uso de infraestructuras ya existentes [6]. La principal ventaja de la conversión del CO₂ a combustibles líquidos, respecto a la fotosíntesis y al uso de biomasa para producir biocombustibles, es su mayor eficiencia energética (menor del 1% en la fotosíntesis). Por otro lado, en comparación con el almacenamiento de electricidad en baterías o en forma de hidrógeno, la conversión de CO₂ a combustibles líquidos facilita el almacenamiento y transporte, ya que permite el uso de las infraestructuras ya existentes [7,8].

Numerosos investigadores han estudiado la reducción electroquímica del dióxido de carbono en fase líquida durante los últimos 20 años [7,9,10,11]. Dos clases de reacciones químicas pueden ser identificadas dependiendo de si la conversión de CO₂ es estudiada en soluciones acuosas o en soluciones no acuosas.

- *Soluciones acuosas*

La primera revisión sobre los estudios de reducción electroquímica del CO₂ fue realizada por Taniguchi [12]. Revisiones más recientes han sido llevadas a cabo por Hori [10], sobre la electro-reducción de CO₂ utilizando electrodos metálicos y Gattrell [7], sobre la reducción electroquímica acuosa de CO₂ a hidrocarburos sobre una superficie de cobre.

Con la mayoría de electrodos metálicos se obtuvieron monóxido de carbono y ácido fórmico como principales productos [13,14]. También se formaba H₂ en cantidades apreciables por la reducción del agua. De todos los metales estudiados, sólo el cobre mostró una formación de hidrocarburos significativa [4,15,16].

La reducción electroquímica de CO₂ a hidrocarburos sobre un electrodo de cobre se trata de una reacción compleja, de varias etapas, que incluye la formación de intermedios comunes y diversas vías de reacción [7,17,18,19]. Hasta el momento no se conoce exactamente el mecanismo de reacción, pero se sabe que

es altamente sensible a la estructura superficial del electrodo y a las condiciones experimentales de reacción (pH, disolvente, concentración de CO₂, sobrepotencial aplicado, etc.), teniendo una influencia muy significativa en la distribución de los productos [7,19 ,20,21].

El principal inconveniente de este proceso es la baja solubilidad del CO₂ en agua, a presión atmosférica y temperatura ambiente. Por ello, numerosos estudios han sido llevados a cabo a altas presiones [22] o bajas temperaturas [3] sobre un electrodo de cobre.

Sin embargo, aunque se obtuvieron metano e hidrocarburos C2 en pequeñas cantidades, CO y ácido fórmico seguían siendo los principales productos. Además, se observó una rápida desactivación del catalizador metálico de cobre.

- *Soluciones no acuosas*

Con el fin de aumentar la solubilidad del CO₂, numerosos investigadores han estudiado la reducción electroquímica del dióxido de carbono en diferentes disolventes no acuosos (dimetilformamida, carbonato de propileno, acetonitrilo, dimetil sulfóxido, metanol, etc.) [23,24,25]. De todos ellos, el metanol ha sido el más utilizado por ser el más eficiente en el proceso.

En este caso, uno de los principales inconvenientes, especialmente cuando se utilizan electrodos de cobre (que son los más eficaces), es que para maximizar la formación de hidrocarburos se requieren altas densidades de corriente, lo que lleva a una más rápida desactivación del catalizador [26].

En resumen, los principales inconvenientes de este proceso electroquímico en fase líquida son:

- 1) Necesidad de usar altas presiones, bajas temperaturas o disolventes no acuosos, de baja polaridad, para aumentar la solubilidad del CO₂
- 2) Rápida desactivación del catalizador
- 3) Posterior separación de los productos en fase líquida

Por lo tanto, para convertir electro-catalíticamente el CO₂ a productos de alto valor añadido es necesario utilizar un enfoque diferente.

Este proceso se podría mejorar mediante la separación física de las dos semirreacciones de oxidación y reducción, utilizando un reactor photoelectrocatalítico (PEC, Photoelectrocatalytic) que operara en fase gas. Este concepto fue originalmente propuesto por los investigadores de “Hitachi Green Center” [1]. En la Figura 1-2 se muestra un esquema del reactor.

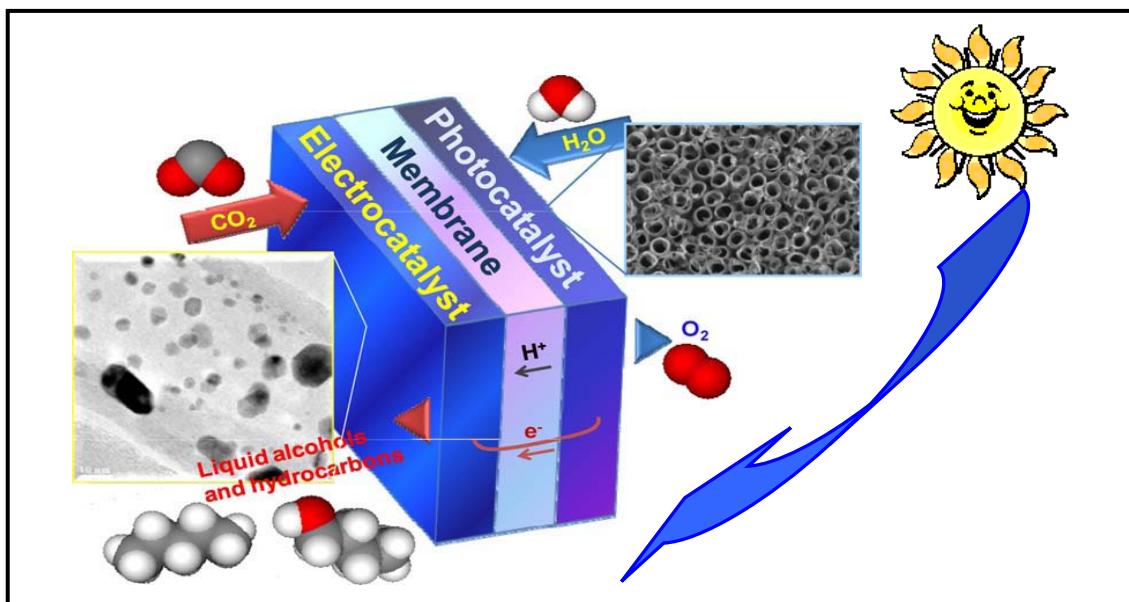


Figura 1-2. Reactor fotoelectrocatalítico (PEC, Photoelectrocatalytic)

Este reactor sería similar a una pila de combustible de electrolito polimérico (PEM). Una unidad fotoelectrocatalítica estaría formada por una película fina de photocatalizador y un electrocatalizador, ambos separados por una membrana conductora de protones (por ejemplo, Nafion® 117). En el lado del ánodo, el agua se disocia con ayuda del photocatalizador (película de titanio nanoestructurado) para producir protones y electrones, que son utilizados en el lado del cátodo para reducir el CO₂ a hidrocarburos y alcoholes. Los protones atraviesan la membrana desde el ánodo hasta el cátodo, mientras que los electrones circulan a través de un circuito eléctrico externo. Además, el oxígeno producido en el cátodo podría utilizarse para aumentar la eficiencia de la combustión o usarse en otros procesos químicos.

Este proceso es muy novedoso y presenta la ventaja de que la tecnología del reactor (excepto en el lado photocatalítico) es similar a una pila de combustible PEM, lo que facilita su desarrollo, especialmente en términos de ingeniería y costes. Además, al no utilizarse un disolvente en el lado del cátodo, se eliminan los problemas de solubilidad del CO₂, y la posterior separación de los productos en fase líquida, que son los principales inconvenientes del proceso convencional de electro-reducción del CO₂.

Una de las claves de este proceso es el desarrollo del electrocatalizador y en este aspecto se centra el presente proyecto de investigación. Recientemente, se han publicado diversos trabajos sobre la reducción electroquímica del CO₂ [7], demostrando que se pueden obtener eficiencias de conversión mayores del 50%, pero utilizando sobrepotenciales elevados (~1.5 V). Sin embargo, todos estos estudios se han realizado en disolución, utilizando electrodos metálicos tradicionales.

Teniendo en cuenta la experiencia de nuestro grupo de investigación en el desarrollo de nuevos materiales de carbono, y en la preparación y caracterización de electrocatalizadores para pilas de combustible de baja temperatura (PEM y DAFC) [27,28,29,30], en este proyecto se propone la preparación y caracterización de electrocatalizadores soportados en materiales de carbono para llevar a cabo la

reducción de CO₂ a hidrocarburos y alcoholes, de forma que puedan incorporarse en un futuro a un reactor PEC. Con el uso de estos materiales de carbono se pretende mejorar la dispersión del metal, facilitar la movilidad de los protones hasta los centros activos del catalizador, así como aumentar la estabilidad y actividad del catalizador.

Por otra parte, el catalizador que ha demostrado tener una eficiencia y durabilidad adecuada para los procesos en fase gas es Pt/Vulcan XC-72R. Aunque los estudios de reducción en fase gas son escasos [31,32,33], es de esperar que el platino se pueda sustituir total o parcialmente por paladio o por otros metales mucho más baratos como el hierro o el cobre.

1.2. ALCANCE Y OBJETIVO DEL TRABAJO

El alcance del proyecto de investigación es la preparación y caracterización de electrocatalizadores soportados en diferentes materiales de carbono para la conversión en fase gas de CO₂ a hidrocarburos, demostrando la viabilidad de su uso en un reactor PEC con tecnología similar a una pila de combustible PEM. A lo largo de todo el proyecto serán probados diferentes metales, soportes y métodos de síntesis de catalizadores.

El objetivo de este primer trabajo del proyecto, que ha dado lugar al presente Trabajo Fin de Máster, es la preparación y caracterización de electrocatalizadores de Fe soportados sobre el negro de carbono Vulcan XC-72R, para la reducción de CO₂ a productos hidrogenocarbonados.

Antes de la deposición del metal, el soporte fue sometido a distintos tratamientos de oxidación con HNO₃, con la finalidad de estudiar la influencia de las condiciones de oxidación en las propiedades de los catalizadores. La actividad de dichos catalizadores de Fe hacia la reducción de CO₂ ha sido evaluada en fase líquida, a presión atmosférica y temperatura ambiente. Además, se compararon sus propiedades catalíticas con un catalizador de Pt sintetizado por el mismo método. En trabajos posteriores se espera diseñar el reactor PEC para probar estos catalizadores en fase gas.

Con el fin de alcanzar este objetivo general se plantean los siguientes objetivos específicos que se detallan a continuación:

1.- Funcionalización del Vulcan XC-72R

El Vulcan XC-72R se funcionalizó para crear grupos oxigenados superficiales con la finalidad de mejorar la dispersión y estabilidad de las partículas metálicas del catalizador.

2.- Caracterización de los soportes

Los soportes, antes y después de los tratamientos de oxidación, se caracterizaron mediante:

- Experimentos de desorción a temperatura programada (TPD) y análisis elemental: para evaluar la química superficial de los soportes, así como su composición.
- Microscopía electrónica de barrido (SEM) y difracción de rayos X (XRD): para estudiar las propiedades morfológicas de los soportes, así como su estructura.
- Fisisorción de N₂: para estudiar sus propiedades texturales.
- Experimentos de oxidación a temperatura programada (TPO): para determinar la estabilidad térmica de los soportes.

3.- Preparación de electrocatalizadores soportados sobre Vulcan XC-72R

Se prepararon electrocatalizadores de Fe y Pt por el método de reducción – impregnación con etilenglicol.

4.- Estudio de las propiedades fisicoquímicas de los electrocatalizadores

Las propiedades fisicoquímicas de los electrocatalizadores se caracterizaron mediante:

- Análisis de energía de dispersión de rayos X (EDX): para establecer el contenido real de carga metálica.
- Microscopía electrónica de barrido (SEM) y difracción de rayos X (XRD): para estudiar las propiedades morfológicas y estructurales de los electrocatalizadores, así como para evaluar el tamaño de los cristales de metal.
- Fisisorción de N₂: para estudiar las propiedades texturales.

5.- Estudio de las propiedades electroquímicas de los electrocatalizadores

Las propiedades electroquímicas de los catalizadores se evaluaron mediante voltamperometría cíclica y cronoamperometría. Además, se realizó un seguimiento “in-situ” de la formación de productos gaseosos y volátiles de los procesos electroquímicos mediante espectrometría de masas diferencial electroquímica (DEMS). Esta técnica es no comercial y no ha sido extensamente utilizada, lo que aumenta la complejidad del trabajo.

1.3. MARCO DEL TRABAJO

Este Trabajo Fin de Máster ha sido realizado en el Instituto de Carboquímica (ICB), perteneciente al Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC). Más concretamente en el grupo de investigación de *Conversión de Combustibles Fósiles y Valorización de Residuos*.

El ICB se halla integrado en el Área de Ciencia y Tecnologías Químicas del CSIC y desarrolla su actividad investigadora fundamentalmente en las líneas de energía y medio ambiente y los procesos químicos y materiales relacionados.

Por otro lado, el proyecto se encuentra recogido en los objetivos del artículo 11 de la *Ley de la Ciencia de Aragón*, así como en las líneas estratégicas y prioritarias establecidas en el *II Plan Autonómico de Investigación, Desarrollo y Transferencia de Conocimientos de Aragón*. Particularmente, este proyecto está incluido dentro de la línea prioritaria V “Desarrollo tecnológico basado en nuevos materiales y procesos”, y

concretamente en el desarrollo de nuevos materiales y procesos de tratamiento para aplicaciones industriales.

1.4. ESTRUCTURA DEL TRABAJO

La memoria del Trabajo Fin de Máster se estructura en los siguientes capítulos:

- **Capítulo 2**

Se realiza una introducción a los negros de carbono, particularmente al utilizado en el presente proyecto, el Vulcan XC-72R: producción, potencial como soporte, química superficial, etc.

- **Capítulo 3**

Se describe la parte experimental del trabajo: funcionalización del soporte, síntesis de los catalizadores y caracterización tanto físico-química como electro-química.

- **Capítulo 4**

Se resumen los resultados obtenidos a lo largo del trabajo.

- **Capítulo 5**

Se extraen las conclusiones más relevantes, así como las futuras líneas de investigación que se seguirán a lo largo del proyecto.

- **Capítulo 6**

Se citan las referencias más importantes que han sido consultadas para la elaboración de la memoria.

- **Volumen de anexos**

- **Anexo A:** Contiene una descripción detallada de las técnicas de caracterización utilizadas.

2. NEGROS DE CARBONO – VULCAN XC-72R

2.1. PRODUCCIÓN DE NEGROS DE CARBONO

El negro de carbono (Carbon black) es un material carbonoso fabricado industrialmente mediante la combustión incompleta o la descomposición térmica de hidrocarburos. Debido a la naturaleza de los materiales de partida, el contenido en ceniza de los negros de carbono es muy bajo, normalmente inferior al 1% [34].

Actualmente, casi todos los negros de carbono se fabrican mediante descomposición térmica [35]. El material de partida, de alto contenido aromático, se quema parcialmente con una cantidad de aire limitada, alrededor de 1400 °C, como se esquematiza en la Figura 2-1. Este proceso permite un control eficaz de las propiedades físicas y químicas del producto final.

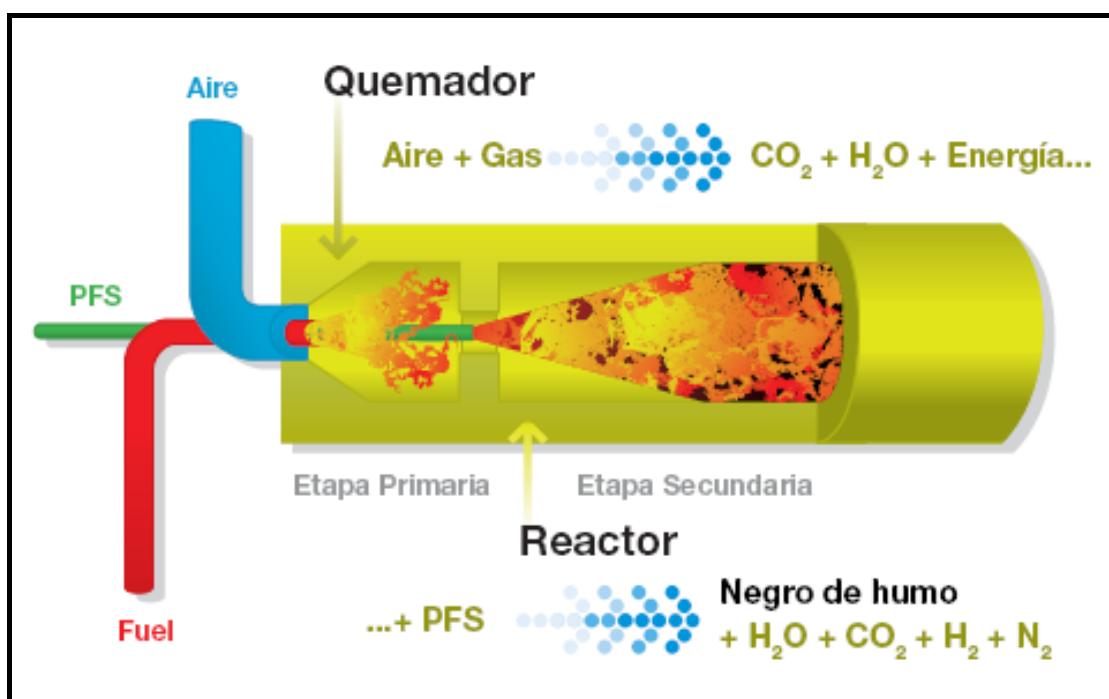


Figura 2-1. Esquema del proceso de síntesis de los negros de carbono

Durante el proceso de producción, se forman radicales que se recombinan para dar lugar a las partículas de negro de carbono primarias o elementales, que son esencialmente esféricas. Estas partículas elementales nunca están aisladas como tales sino reunidas en agregados y aglomerados.

El negro de carbono es una forma particular del carbono elemental, similar a la microestructura del grafito. Tiene una estructura intermedia entre el grafito y un material amorfo, este tipo de estructura se define como turbostrática. Debido a sus propiedades se suelen utilizar en la preparación de plásticos, tintas, recubrimientos, y en una gran variedad de productos para mejorar sus características, como la pigmentación, la conductividad eléctrica, etc.

2.2. POTENCIAL DEL VULCAN XC-72R COMO SOPORTE DE ELECTROCATALIZADORES

Como ya se ha comentado en la introducción, el reactor PEC descrito para la reducción electroquímica de CO₂ en fase gas, será similar a una pila de combustible tipo PEM. En las pilas PEM el catalizador usado más extensamente consiste en platino soportado sobre un material carbonoso.

Los materiales carbonosos utilizados como soportes tienen la función de reducir la fase activa, al mismo tiempo que aumentan la estabilidad y actividad del catalizador, comparando con los correspondientes catalizadores metálicos “bulk”. El soporte sirve como conexión eléctrica entre el catalizador disperso y la capa de difusión de gas. Además, hace de barrera física entre las partículas de metal, disminuyendo la velocidad de degradación debida a su aglomeración [36].

Estos materiales carbonosos utilizados como soporte tienen que cumplir una serie de requisitos [37,38]:

- Alta área superficial para conseguir una buena dispersión del catalizador
- Estructura porosa adecuada para tener una buena difusión de los reactivos y productos hasta y desde las partículas de catalizador
- Buena conductividad eléctrica para facilitar la transferencia de electrones entre los electrodos de la pila
- Química superficial adecuada para facilitar la interacción entre el precursor del metal y el soporte durante el proceso de síntesis, y obtener una elevada dispersión y pequeño tamaño de las partículas de metal
- Resistencia a la corrosión
- Permitir la recuperabilidad del metal
- Ser reproducible
- Ser barato

Sin embargo, es difícil encontrar un material carbonoso que cumpla todas las especificaciones. Hoy en día, los soportes más utilizados en pilas de combustible PEM son los negros de carbono debido a su elevada conductividad eléctrica, su resistencia a la corrosión, su estructura porosa y su elevada área superficial [39].

Hay muchos tipos de negros de carbono, como el negro de acetileno, el Vulcan XC-72R o el negro de Ketjen. Estos carbones presentan propiedades físicas y químicas diferentes, como el área superficial, la porosidad, la conductividad eléctrica o la química superficial. Entre estas propiedades, el área superficial tiene gran influencia en la preparación y el comportamiento del electrocatalizador. Los catalizadores soportados sobre negros de carbono con baja área superficial, como por ejemplo el negro de acetileno, presentan generalmente una dispersión muy baja. Por otro lado, soportes con elevada área superficial como el negro Ketjen, presentan una elevada resistencia óhmica y problemas de transferencia de masa durante su uso en una pila de combustible.

El Vulcan XC-72R, que está formado por la agregación de partículas con un tamaño entre 30 y 60 nm y presenta un área superficial de alrededor de 250 m²/g, se utiliza extensamente como soporte de electrocatalizadores, debido a su buen compromiso entre la conductividad eléctrica y el área superficial suficientemente

elevada y accesible [40]. De hecho, es el material con el que se preparan los electrocatalizadores comerciales que existen en este momento (ETEK y Jonson Matthey). Sin embargo, aunque es necesaria un área superficial suficientemente elevada y accesible, no es una condición suficiente para conseguir un buen catalizador. Otros factores, como el tamaño y la distribución de poro, o la química superficial también afectan a la preparación y actividad de los catalizadores soportados en negros de carbono [41,42,43].

Uno de los problemas que presenta el Vulcan XC-72R en su aplicación como soporte de electrocatalizadores es la presencia de microporos en su estructura [37]. Las nanopartículas metálicas que se depositan dentro de los microporos presentan una actividad electrocatalítica menor, o incluso pueden llegar a no presentar actividad, debido a la dificultad de acceso que presentan los reactivos. El diámetro de poro dentro de las partículas de soporte es demasiado pequeño para permitir el acceso del combustible, el electrolito y los iones. Por otra parte, los microporos que son más pequeños que las partículas metálicas podrían llegar a bloquearse empeorando la difusión de reactivos y productos. Por este motivo, se están empezando a estudiar otros materiales carbonosos con estructura mesoporosa para intentar mejorar la actividad y eficiencia del catalizador [41].

2.3. EFECTO DE LA QUÍMICA SUPERFICIAL DEL SOPORTE

Los grupos oxigenados superficiales de los materiales carbonosos son responsables, tanto de su carácter ácido/base como de sus propiedades redox. Además, tienen gran importancia en la preparación y actividad de los catalizadores. La presencia de estos grupos disminuye el carácter hidrófobo del material de carbono, haciendo así su superficie más accesible al precursor del metal durante el proceso de impregnación con soluciones acuosas, y sirven de centros de anclaje para el precursor metálico fijándolo e impidiendo su aglomeración durante el proceso de reducción del mismo.

Por otra parte, pueden actuar como centros activos del catalizador debido a su carácter ácido/base y sus propiedades redox.

Es difícil establecer la naturaleza precisa de los grupos oxigenados superficiales de los materiales carbonosos. Sin embargo, los tipos más comunes de estos grupos son por ejemplo, los grupos carboxílicos, fenoles, lactosas y éteres, como se muestra en la Figura 2-2.

Para modificar la química superficial de los materiales carbonosos se pueden realizar dos tipos de tratamientos, un tratamiento de oxidación y/o un tratamiento térmico. El tratamiento de oxidación da lugar a la formación de centros ácidos superficiales y a la destrucción de centros básicos superficiales. Se pueden utilizar distintos tratamientos de oxidación, tanto en fase gas (con O_2 , O_3) como en fase líquida (con HNO_3 , H_2SO_4 , H_2O_2 , H_3PO_4 , etc.), para mejorar la química superficial de los materiales de carbono.

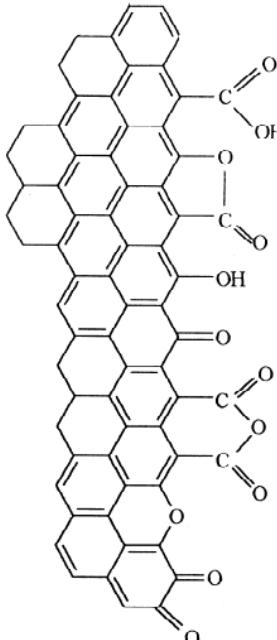
	Rango de temperatura (K)
	
CARBOXYLIC → CO ₂	373 - 673
LACTONE → CO ₂	463 - 900
PHENOL → CO	873 - 973
CARBONYL → CO	973 - 1253
ANHYDRIDE → CO+CO ₂	623 - 900
ETHER → CO	973
QUINONE → CO	973 - 1253

Figura 2-2. Principales grupos oxigenados en la superficie de los materiales carbonosos

En este trabajo el Vulcan XC-72R se sometió a distintos tratamientos de oxidación en fase líquida para crear grupos oxigenados superficiales, con la finalidad de estudiar la influencia de la funcionalización en las propiedades de los catalizadores de Fe y Pt sintetizados.

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1. FUNCIONALIZACIÓN DEL VULCAN XC-72R

El negro de carbono Vulcan XC-72R (Figura 3-1), suministrado por la empresa CABOT, se sometió a un proceso de funcionalización en fase líquida, utilizando ácido nítrico concentrado (65 % wt.) (Nc) y una mezcla de HNO₃ – H₂SO₄ 1:1 (v/v) (NS) como agentes oxidantes para crear grupos funcionales.



Figura 3-1. Vulcan XC-72R

Las oxidaciones se realizaron a reflujo, en el montaje mostrado en la Figura 3-2, a temperatura ambiente (Ta) y temperatura de ebullición (Tb) durante 0,5 y 2 horas. Durante todo el tiempo de reacción las disoluciones fueron agitadas. Al finalizar las oxidaciones, los carbones fueron filtrados, lavados con abundante agua destilada hasta pH neutro y secados.

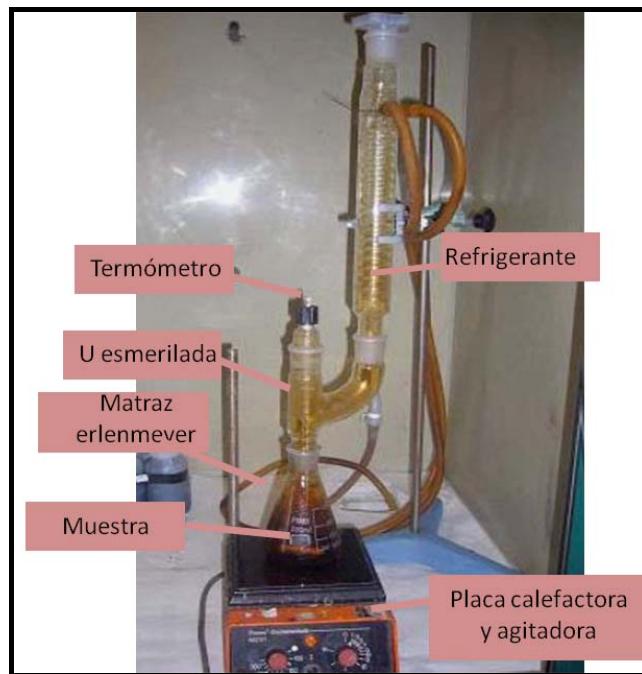


Figura 3-2. Montaje de oxidación en fase líquida

La nomenclatura utilizada para el Vulcan XC-72R funcionalizado se presenta en la Tabla 3-1.

Tabla 3-1. Nomenclatura del Vulcan XC-72R funcionalizado

Muestra	Agente oxidante	Temperatura Oxidación (°C)	Tiempo Oxidación (h)
Vulcan	---	---	---
Vulcan NSTa0,5	HNO ₃ -H ₂ SO ₄ 1:1 (v/v)	25	0,5
Vulcan NcTb0,5	HNO ₃ concentrado	115	0,5
Vulcan NcTb2	HNO ₃ concentrado	115	2

3.2. SÍNTESIS DE LOS CATALIZADORES DE Fe Y Pt

Se prepararon catalizadores de Fe y Pt, con un 20 % en peso (wt.) de carga metálica, por el método de impregnación y reducción con etilenglicol (EG). El método consiste de los siguientes pasos: En primer lugar, se disolvió el precursor metálico, Cl₃Fe·6H₂O ó H₂PtCl₆, en etilenglicol y se ajustó el pH a 11 utilizando una disolución de NaOH/EG 1 M. Seguidamente, se añadió una cantidad conocida de carbono y se disolvió en ultrasonidos (Figura 3-3). A continuación, se colocaron las disoluciones en reflujo a 195 °C y en constante agitación magnética durante 2h. Tras el tiempo de reacción, la disolución se enfrió rápidamente en un baño con hielo y se ajustó el pH a 1. Finalmente, los catalizadores se filtraron y lavaron con abundante agua milliQ, y se secaron a 70 °C.



Figura 3-3. Síntesis de catalizadores: Izq. Precursor metálico/EG - Dcha. Adicción del Vulcan

Apropiadas cantidades de los precursores fueron usadas para obtener una carga metálica teórica del 20 % wt. El mismo método de síntesis fue utilizado para los catalizadores de Fe y Pt.

3.3. CARACTERIZACIÓN FÍSICO-QUÍMICA

El Vulcan XC-72R fue caracterizado, antes y después de los tratamientos de oxidación, para ver la influencia de la funcionalización en las propiedades del material carbonoso. Se evaluó su química superficial, morfología y estructura, propiedades texturales y estabilidad térmica. Por otro lado, se analizó la carga metálica real depositada y la morfología y estructura de los catalizadores de Fe y Pt sintetizados, así como sus propiedades texturales.

En la Tabla 3-2 se resumen las técnicas empleadas para cada una de las propiedades estudiadas, tanto de los soportes como de los catalizadores:

Tabla 3-2. Caracterización físico-química

Soporte	Catalizadores
<p>1) Química superficial</p> <ul style="list-style-type: none"> - TPD (<i>Experimentos de desorción a temperatura programada</i>) - Análisis elemental <p>2) Morfología y estructura</p> <ul style="list-style-type: none"> - SEM (<i>Microscopía electrónica de barrido</i>) - XRD (<i>Difracción de rayos X</i>) <p>3) Propiedades texturales</p> <ul style="list-style-type: none"> - Fisisorción N₂ <p>4) Estabilidad térmica</p> <ul style="list-style-type: none"> - TPO (<i>Experimentos de oxidación a temperatura programada</i>) 	<p>1) Carga metálica</p> <ul style="list-style-type: none"> - EDX (<i>Energía de dispersión de rayos X</i>) <p>2) Morfología y estructura</p> <ul style="list-style-type: none"> - SEM (<i>Microscopía electrónica de barrido</i>) - XRD (<i>Difracción de rayos X</i>) <p>3) Propiedades texturales</p> <ul style="list-style-type: none"> - Fisisorción N₂

A continuación, se describen los equipos utilizados para cada una de las técnicas:

- Los experimentos TPD se llevaron a cabo en un Micromeritics Pulse Chemisorb 2700, en un reactor de lecho fijo con un flujo de 30 ml/min de He. Los experimentos se realizaron hasta una temperatura de 1050 °C con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min. La corriente gaseosa de salida se recogió en bolsas especiales para muestreo de gases, en intervalos de 100 °C, y el contenido de CO y CO₂ de cada bolsa fue analizado mediante cromatografía de gases. La deconvolución de las curvas de CO y CO₂ obtenidas se realizó empleando el programa comercial Origin.
- El análisis elemental de cada soporte fue realizado con un analizador Carlo Erba 1108 y un analizador Termo Flash 1112.

- El microscopio SEM utilizado en este trabajo fue un Hitachi S-3400 N acoplado a un analizador EDX Röntec XFlash de Si(Li) para los análisis EDX.
- Los análisis de XRD se realizaron en un equipo Bruker AXS D8 Advance con una configuración θ - θ utilizando radiación Cu K_{α} y grafito como segundo monocromador.
- Las isotermas de adsorción-desorción de N₂ fueron llevadas a cabo a 77 K usando un Micromeritics ASAP 2020. El área total superficial y el volumen de poro se calcularon a partir de la ecuación de Brunauer Emmett-Teller (BET) y el método de punto único a P/P₀ = 0.99, respectivamente. El volumen de microporo fue determinado usando el método t-plot. La distribución de tamaño de poro se determinó por el método de Barret, Joyner y Halenda (BJH), utilizando las isotermas de desorción.
- Finalmente, los análisis TPO se realizaron en atmósfera de aire utilizando una termobalanza SETARAM Setsys Evolution a presión atmosférica. El rango de temperaturas estudiado fue de 30 a 850 °C con una velocidad de calentamiento de 5°C/min.

3.4. CARACTERIZACIÓN ELECTRO-QUÍMICA

La actividad catalítica de los catalizadores, así como la formación de productos gaseosos o volátiles procedentes de los procesos electroquímicos, se estudió “in situ” mediante espectrometría de masas diferencial electroquímica (DEMS).

El dispositivo empleado fue una celda electroquímica conectada a la entrada de un espectrómetro de masas (Balzers QMG112).

Con esta técnica se obtiene más información que con las técnicas puramente electroquímicas como son la voltamperometría cíclica (VC) y cronoamperometría, puesto que permite el registro simultáneo de:

- Los voltamperogramas cíclicos de intensidad de la señal de masa (VCEMs): (m/z) – potencial, y los VCs: corriente faradaica – potencial.
- Las cronoamperometrías de intensidad de la señal de masa: (m/z) – tiempo, y los cronoamperogramas: corriente faradaica – tiempo.

Los experimentos se llevaron a cabo a temperatura ambiente y presión atmosférica, en una celda electroquímica de flujo de capa delgada compuesta de tres electrodos. Se utilizó una barra de carbón vítreo con elevada área superficial como contraelectrodo y como electrodo de referencia Ag | AgCl | KCl (sat). Todos los potenciales del texto están referidos a este electrodo. Los electrodos de trabajo se prepararon depositando una capa de tinta de catalizador sobre un disco de grafito de 3 mm de espesor y $\Phi = 7$ mm.

La tinta de catalizador fue preparada mezclando 2 mg de catalizador, 15 μL de una disolución de Nafion (5 wt. %, Aldrich) y 500 μL de agua milliQ (Millipore Milli-Q system). Una alícuota de la suspensión se depositó sobre el disco de grafito y se secó bajo atmósfera de nitrógeno. El potenciómetro-galvanostato utilizado fue un AUTOLAB PGSTAT302.

Como electrolito se utilizó una disolución acuosa de NaHCO_3 0,1 M desaireado con una corriente de Ar. Para analizar la actividad de los catalizadores en la reducción de CO_2 , previamente a cada medida se borboteó CO_2 (99,99%, Air Liquide) hasta conseguir la concentración de saturación ($\text{pH} = 6.7$). Las diferentes voltamperometrías cíclicas se realizaron con una velocidad de barrido de 10 mV s^{-1} , entre -0,05 V y -2,00 V y las cronoamperometrías variando el potencial inicial (E_i) y el final (E_f) entre -0,2 V y -1,8 V.

(*) Una descripción más detallada de las técnicas de caracterización utilizadas, así como de los equipos y condiciones de análisis se detallan en el ANEXO A.

4. RESULTADOS

4.1. CARACTERIZACIÓN DEL VULCAN XC-72R

El Vulcan XC-72R, antes y después de los procesos de oxidación, se caracterizó mediante diferentes técnicas analíticas para estudiar su:

- 1. Química superficial**
- 2. Morfología y estructura**
- 3. Propiedades texturales**
- 4. Estabilidad térmica**

1. Química superficial

La química superficial del Vulcan XC-72R, antes y después de los distintos tratamientos de funcionalización, se estudió mediante experimentos TPD. El estudio se completó realizando el análisis elemental de las muestras.

Durante los experimentos TPD, los grupos oxigenados superficiales se descomponen en forma de CO₂ y CO a distintas temperaturas. En la Figura 4-1 se muestran los perfiles de CO₂ y CO obtenidos durante dichos experimentos.

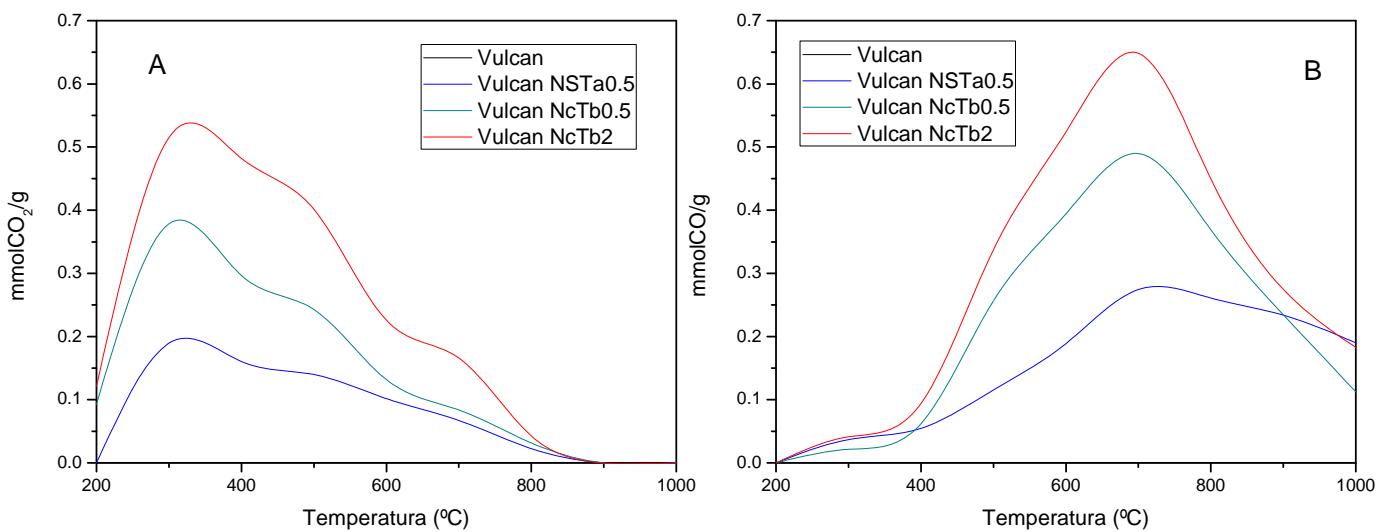


Figura 4-1. Evolución del CO₂ (A) y CO (B) para el Vulcan XC-72R funcionalizado

Se observó que el material carbonoso original no presentaba grupos funcionales puesto que no se detectó ni CO₂ ni CO por cromatografía de gases. Durante los tratamientos de oxidación se crearon grupos oxigenados, ya que como se puede observar en los perfiles, se desorbió CO₂ y CO durante los experimentos TPD.

Los perfiles de CO₂ presentaban un pico alrededor de 300 °C, que en la literatura se asocia a la descomposición de grupos ácidos carboxílicos, y un pico entre 500 y 700 °C, que se suele asociar a grupos anhídrido y lactonas. Por otro lado, los perfiles de CO presentaban un pico alrededor de 700 °C que, de acuerdo con la literatura, corresponde a la descomposición de fenoles [44,45,46,47]. La intensidad de los picos aumentaba con la severidad de las condiciones de oxidación. Sin embargo, los perfiles de CO₂ y CO obtenidos en todos los casos eran muy similares, lo que indica la creación del mismo tipo de grupos durante todos los tratamientos.

Un estudio más exhaustivo de la química superficial de las muestras se realizó a partir de la deconvolución de los perfiles de CO₂ y CO obtenidos durante los experimentos TPD. A partir de las deconvoluciones, se relacionó la temperatura de descomposición con los distintos tipos de grupos oxigenados.

En la Tabla 4-1 se recogen las cantidades de los distintos grupos calculadas a partir de las áreas de los picos de deconvolucionados, así como la relación CO/CO₂ que se tomó como una medida de la acidez (valores bajos) o basicidad (valores altos) de la superficie de las muestras [45,46,47].

Tabla 4-1. Área de los picos de CO₂ y CO obtenidos de la deconvolución de las curvas TPD

Muestra	Área de pico CO ₂ (μmol/g)		Área de pico CO (μmol/g)			CO+CO ₂ (μmol/g)	CO/CO ₂
	Carboxilo	Anhídrido + Lactona	Anhídrido	Fenol	Quinona		
Vulcan	0	0	0	0	0	0	---
Vulcan NSTa0,5	464	286	55	1144	140	2089	1.8
Vulcan NcTb0,5	695	577	41	1226	778	3317	1.6
Vulcan NcTb2	1725	496	155	1366	900	4642	1.1

A partir de la deconvolución de los perfiles de CO₂, se dedujo que durante los tratamientos de oxidación se crearon principalmente grupos carboxílicos, aunque también se crearon anhídridos y lactonas. Se espera que estos grupos, especialmente los grupos ácidos carboxílicos, disminuyan el carácter hidrófobo de los materiales de carbono ya que aumentan el carácter ácido de su superficie, como indica la disminución de la relación CO/CO₂ al aumentar la severidad de los tratamientos. Esto permitirá una mejor interacción del precursor metálico con el soporte y, por tanto, una distribución más homogénea de la disolución acuosa del precursor metálico por toda su estructura porosa [48].

A partir de la deconvolución de los perfiles de CO, se vio que durante los tratamientos de oxidación se favorecía principalmente la formación de fenoles y, en menor medida, la formación de quinonas. Debido a que estos grupos son estables a altas temperaturas, se espera que sirvan de anclaje del precursor metálico, impidiendo la aglomeración de las partículas de metal durante la etapa de reducción [48].

Además, se observó que el número de grupos aumentaba a medida que las condiciones de oxidación eran más severas, es decir, al aumentar la concentración del agente oxidante, la temperatura y el tiempo de oxidación

Por último, para determinar la posible formación de grupos nitro (NO_2) durante los tratamientos con HNO_3 , se realizó un análisis elemental a los materiales carbonosos. En la Tabla 4-2 se recogen los resultados obtenidos.

Tabla 4-2. Análisis elemental del Vulcan XC-72R funcionalizado

Muestra	Carbono (%)	Hidrógeno (%)	Nitrógeno (%)	Azufre (%)	Oxígeno (%)
Vulcan	98.50	0.16	0.14	0.57	0.22
Vulcan NSTa0,5	90.62	0.29	0.40	0.53	5.00
Vulcan NcTb0,5	87.81	0.43	0.32	0.34	7.77
Vulcan NcTb2	81.20	0.63	0.40	0.27	12.25

Nota: El balance hasta 100% se completa con el contenido de humedad y residuos minerales.

Se observó un aumento muy significativo de la cantidad de oxígeno de las muestras después de los tratamientos de oxidación, desde un 0.22 % en el material original hasta un 12.25 % en el material tratado con HNO_3 a temperatura de ebullición durante 2 h. Además, se observó un aumento de la cantidad de nitrógeno en los materiales oxidados, de lo que se deduce que se formaron grupos NO_2 durante los tratamientos con HNO_3 .

Como se muestra en la Tabla 4-2, el Vulcan XC-72R contiene alrededor de un 0.6 % de azufre, que procede de los hidrocarburos utilizados en su producción. La aparente disminución tanto del carbono como del azufre está relacionada con un efecto de dilución de la cantidad inicial debido principalmente al aumento del contenido en oxígeno, y no a una pérdida de estos compuestos durante los tratamientos de oxidación.

2. Morfología y estructura

La morfología y estructura del Vulcan XC-72R se estudió mediante SEM y XRD.

La morfología de los negros de carbono ha sido descrita por un gran número de autores. En la actualidad, para describir la morfología de este material se utilizan los términos de partícula primaria, agregado y aglomerado [49] (Figura 4-2):

- Un *agregado* es una entidad rígida coloidal y discreta, que está formada por la unión de un grupo de partículas. Es la unidad más pequeña.
- Una *partícula primaria* es el componente no discreto de un agregado y

presenta forma esférica. Sólo se puede separar de un agregado mediante fractura.

- Un *aglomerado* está formado por la unión de distintos agregados.

El grado de agregación de las partículas primarias se conoce como “estructura” del negro de carbono.

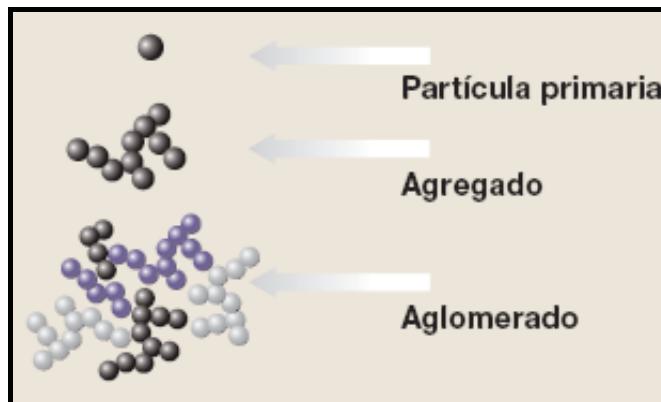


Figura 4-2. Morfología de los negros de carbono

Las partículas primarias están constituidas por pequeños cristales, que están compuestos de 3 o 4 capas de grafito paralelas con un espacio de aproximadamente 0.350 – 0.380 nm, a diferencia del grafito de tan solo 0.335 nm. Estos cristales se agrupan desordenadamente formando partículas esféricas entre 30-60 nm (Figura 4-3). Como se ha comentado anteriormente, este tipo de estructura se denomina estructura turbostrática.

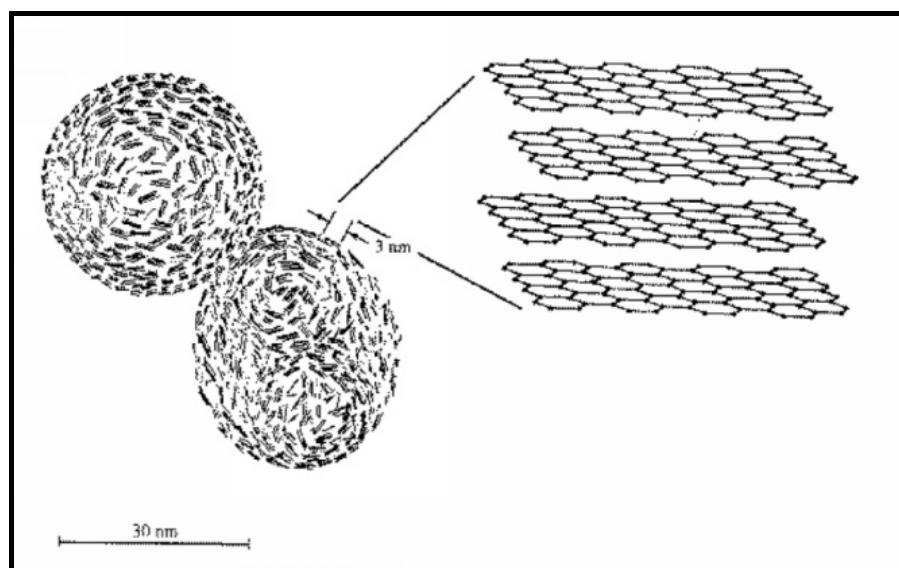


Figura 4-3. Planos grafíticos en las partículas primarias de los negros de carbono

Las imágenes SEM del Vulcan XC-72R (Figura 4-4) confirmaron que dicho soporte está constituido por un gran número de partículas primarias esféricas, las cuales se unen formando agregados en forma de cadenas o clusters.

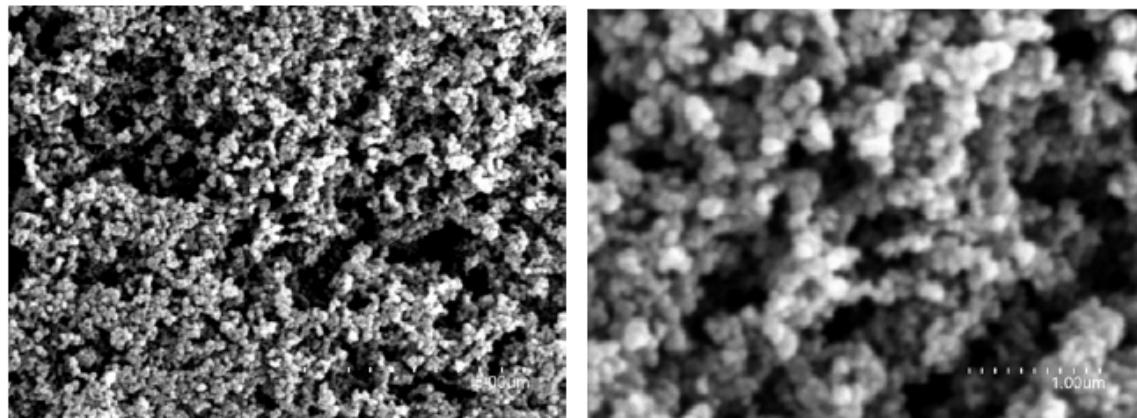


Figura 4-4. Imágenes SEM del Vulcan XC-72R

Como se puede observar en la Figura 4-5, por SEM se apreció una destrucción parcial de la morfología original del Vulcan XC-72R, tras la funcionalización. Esta destrucción fue más notable al aumentar la severidad del tratamiento de oxidación. En el caso del soporte tratado con HNO_3 concentrado a temperatura de ebullición durante 2 horas, las partículas primarias ya no presentaban una geometría esférica y la morfología del material era más densa (Figura 4-5 C y D).

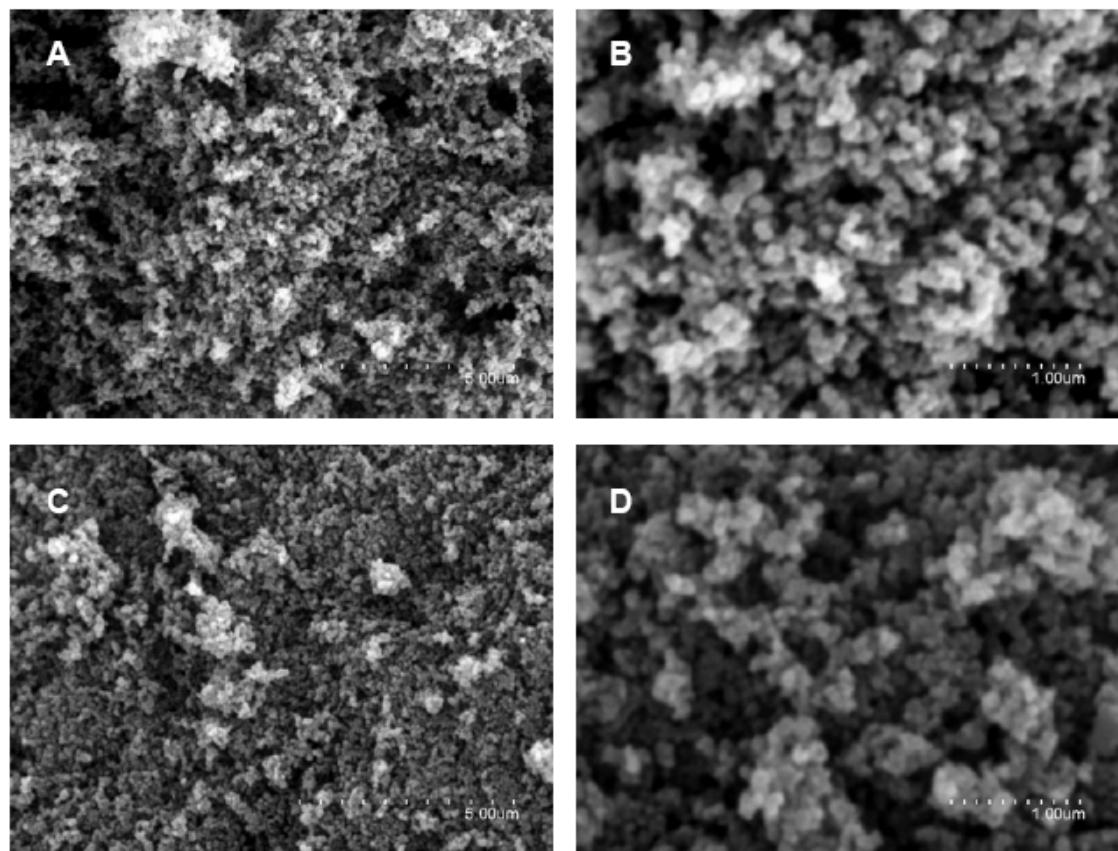


Figura 4-5. Imágenes SEM del Vulcan XC-72R oxidado: A y B) Vulcan NSTa0,5, C y D) Vulcan NcTb2

En la Figura 4-6 se muestran los difractogramas del Vulcan XC-72R, antes y después de los tratamientos de oxidación. En todas las muestras carbonosas se observa un pico alrededor de $2\theta = 25^\circ$ que está asociado a la línea característica de difracción del grafito (0 0 2). Este pico está atribuido a la estructura turbostrática de las partículas primarias, que confieren al Vulcan XC-72R un cierto grado de cristalinidad. También son discernibles las reflexiones (1 0 0) y (1 0 1) en la región entre $2\theta = 42^\circ$ y $2\theta = 45^\circ$. Tras la funcionalización, no se apreciaron significantes diferencias en el grado de grafitización del material, puesto que se mantuvieron los picos característicos de la muestra virgen y los valores de máxima intensidad del pico (0 0 2) se daban a 2θ similares, a pesar de que la morfología se destruyó parcialmente como se ha comprobado por SEM.

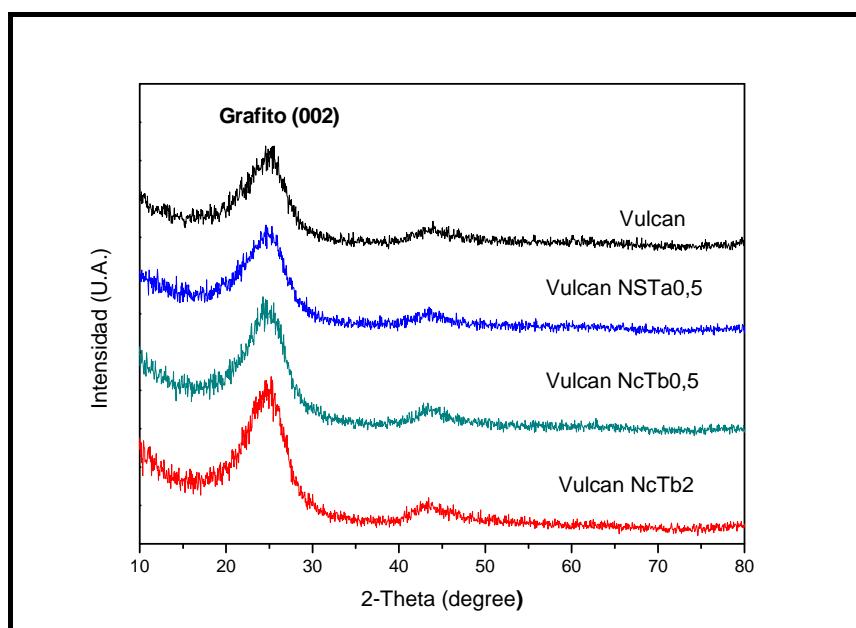


Figura 4-6. Difractogramas del Vulcan XC-72R funcionalizado

3. Propiedades texturales

El efecto de los distintos tratamientos de oxidación sobre las propiedades texturales del Vulcan XC-72R se estudió mediante fisisorción de nitrógeno. En la Tabla 4-3 se recogen los parámetros texturales obtenidos mediante esta técnica.

Tabla 4-3. Parámetros texturales del Vulcan XC-72R funcionalizado

Muestra	S _{BET} (m ² /g)	S _{MICRO} (m ² /g)	S _{MESO} (m ² /g) *	V _{TOTAL} (cm ³ /g)	V _{MICRO} (cm ³ /g)	V _{MESO} (cm ³ /g)*
Vulcan	210	102	108	0.38	0.06	0.32
Vulcan NSTa0,5	200	104	96	0.40	0.06	0.34
Vulcan NcTb0,5	181	91	90	0.38	0.05	0.33
Vulcan NcTb2	177	88	89	0.37	0.05	0.32

* Calculado a partir de la diferencia entre el valor total y el valor de microporos

Después de los tratamientos de oxidación, se apreció una disminución del área superficial de las muestras, causada por la destrucción parcial de la morfología original del Vulcan XC-72R, observada previamente mediante SEM. Esta disminución se hacia más significativa al aumentar la severidad de las condiciones de oxidación. Por otro lado, el volumen de poro permaneció aproximadamente constante tras la funcionalización del soporte.

En la Tabla 4-3 destaca la elevada área de microporos del Vulcan XC-72R, tanto antes como después de los tratamientos de oxidación. Como se ha comentado anteriormente, la gran cantidad de microporos de este material es uno de sus inconvenientes a la hora de utilizarlo como soporte de electrocatalizadores. Esto se debe a que las partículas metálicas que se depositan dentro de los microporos presentan una actividad electrocatalítica menor, o incluso pueden llegar a no presentar actividad, debido a la mayor dificultad de acceso de los reactivos. Por otra parte, los microporos que son más pequeños que las partículas metálicas pueden llegar a bloquearse empeorando la difusión de reactivos y productos.

En la Figura 4-7 se observa que todas las muestras presentaban una isoterna de adsorción tipo II (IUPAC), que es característica de sólidos macroporosos o no porosos, con una histéresis a presiones relativas elevadas ($P/P_0 = 0.8 - 1$). La histéresis se puede clasificar como tipo H3, que es típica de sólidos constituidos por agregados o aglomerados de partículas esferoidales, como es el caso del Vulcan XC-72R [50].

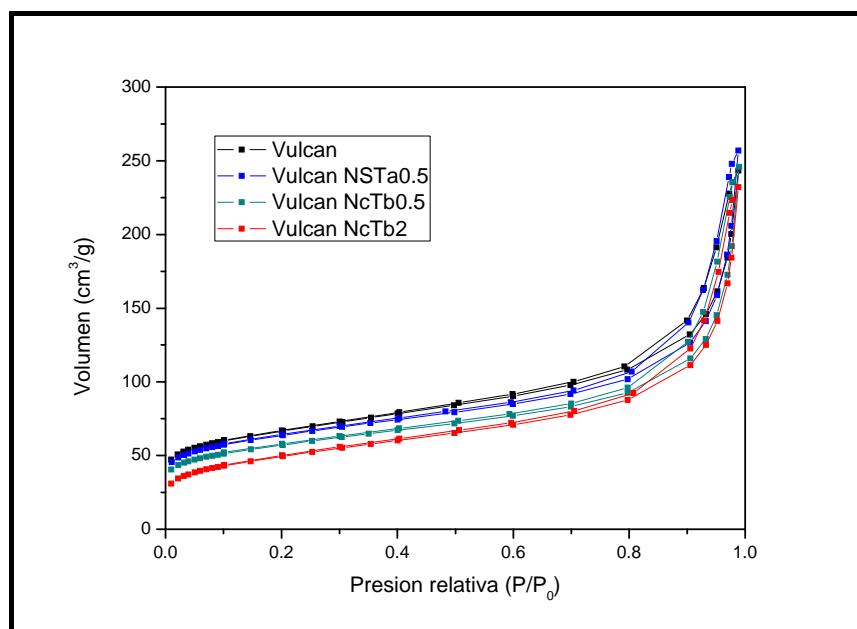


Figura 4-7. Isotermas de adsorción-desorción de N_2 del Vulcan XC-72R funcionalizado

En la Figura 4-8 se muestra la distribución de tamaño de poro de las muestras. Como se puede observar, los soportes presentaban una distribución ancha de tamaño de poro, siendo su diámetro medio de alrededor de 10-12 nm.

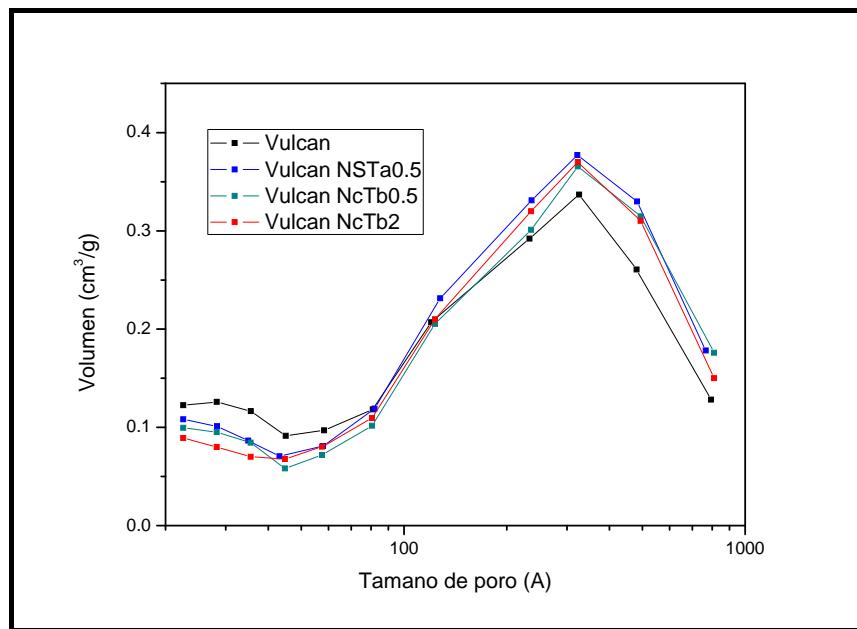


Figura 4-8. Distribución de tamaños de poro del Vulcan XC-72R funcionalizado

4. Estabilidad térmica

La estabilidad térmica del Vulcan XC-72R, así como el efecto de los tratamientos de oxidación sobre la misma, se estudió mediante experimentos TPO. Estos experimentos dan idea de la estabilidad térmica de los materiales carbonosos, lo que permite conocer la temperatura máxima a la que se pueden someter en atmósfera oxidante sin que se produzca su degradación. En la Figura 4-9 se presentan las curvas de gasificación obtenidas mediante los experimentos TPO.

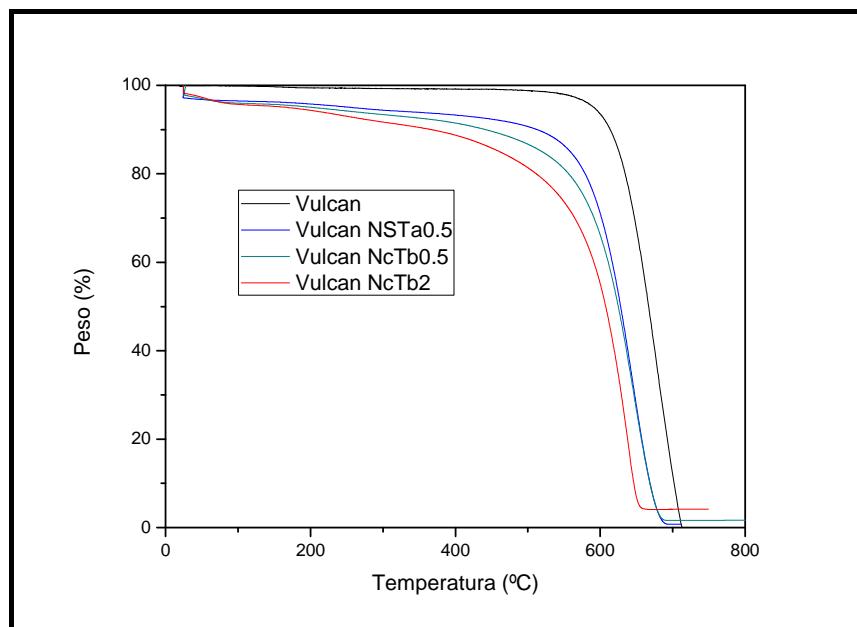


Figura 4-9. Curvas TPO del Vulcan XC-72R funcionalizado

El material virgen presentaba una resistencia muy elevada a la oxidación en aire. La temperatura a la que se degradaba el 50 % del material era de alrededor de 660 °C. Su elevada estabilidad térmica se debe a que presenta una estructura turbostrática, es decir, no se trata de un material amorfo sino que presenta un cierto grado de cristalinidad.

Después de los tratamientos de oxidación, se observó una disminución de la estabilidad térmica del Vulcan XC-72R. Para el soporte más funcionalizado, la temperatura a la que se degradaba el 50 % del material descendía alrededor de 60 °C. Esta disminución de la estabilidad se asocia a una destrucción parcial de la morfología original del Vulcan XC-72R, como se ha visto mediante SEM.

En la Figura 4-9, se observa que, en el caso de los carbones oxidados, se producía una pequeña pérdida de peso antes de producirse la gasificación del material. Además, esta pérdida de peso aumentaba con la severidad de los tratamientos de oxidación. Esta pérdida de peso se atribuye a la desorción de los grupos oxigenados creados durante dichos tratamientos.

4.2. CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES

Los catalizadores de Fe y Pt preparados se caracterizaron tanto físico-química como electro-químicamente.

4.2.1 CARACTERIZACIÓN FÍSICO-QUÍMICA

Se llevó a cabo la caracterización físico-química de los catalizadores sintetizados para determinar su:

1. **Carga metálica**
2. **Morfología y estructura**
3. **Propiedades texturales**

1. Carga metálica

Para conocer el contenido metálico de los catalizadores preparados se utilizó la técnica EDX. En la Tabla 4-4 se muestra la carga metálica real de los electrocatalizadores. Como se puede observar, todos presentaban una carga metálica cercana al valor nominal del 20 %.

Tabla 4-4. Carga metálica de los catalizadores de Fe y Pt sintetizados

Catalizador	% metal (wt.)
Pt/Vulcan	17.85
Fe/Vulcan	20.89
Fe/Vulcan NSTa0,5	20.16
Fe/Vulcan NcTb0,5	23.21
Fe/Vulcan NcTb2	17.58

2. Morfología y estructura

Las propiedades morfológicas y cristalográficas de los distintos catalizadores de Fe y Pt soportados sobre Vulcan XC-72R se estudiaron mediante SEM y XRD.

En la Figura 4-10, se muestran algunas de las imágenes SEM de los catalizadores de Fe y Pt sintetizados. Como se puede observar, los metales se depositaron a lo largo del material carbonoso de forma muy dispersa. Mediante SEM no se pudo detectar el tamaño de partícula del metal, sería necesario utilizar microscopía electrónica de transmisión (TEM).

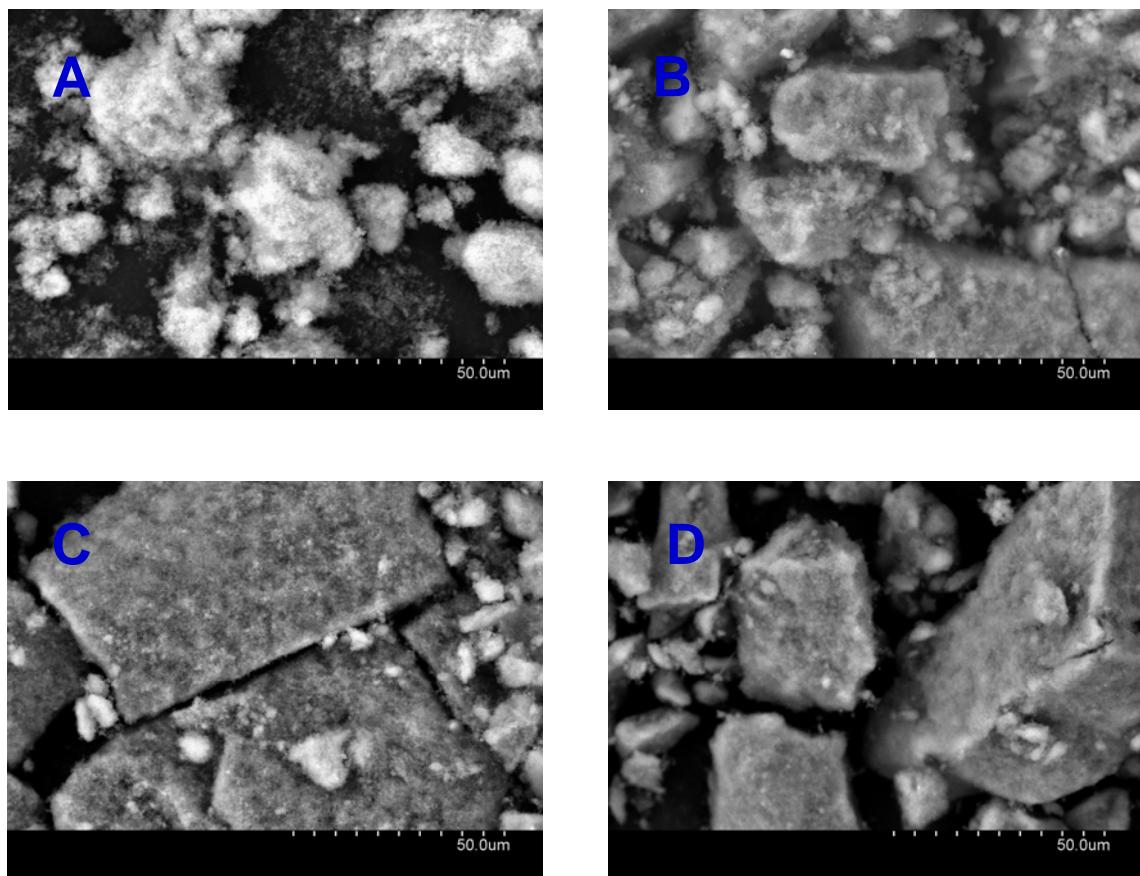


Figura 4-10. Imágenes SEM de los catalizadores de Fe y Pt: A) Pt/Vulcan, B) Fe/Vulcan, C) Fe/Vulcan NSTa0.5 y D) Fe/Vulcan NcTb2

Sin embargo, no apareció ningún pico característico del Fe en ninguno de sus estados de oxidación, tal y como se puede apreciar en los diferentes difractogramas (Figura 4.11). Todos los catalizadores presentaron la misma tendencia.

Estos resultados sugieren que aunque se depositó hierro sobre el carbono (tal y como se ha comprobado por SEM-EDX) y se obtuvo una estructura estable, dicho metal no presentaba estructura cristalina, sino que se encontraba amorfo. Recientemente, otros autores han publicado resultados similares al depositar Fe sobre soportes carbonosos [51]. Por otro lado, es también posible que los

cristalitos de Fe tuvieran un tamaño inferior a 2nm, lo que impediría su detección por XRD. Para confirmar esta hipótesis sería necesario utilizar microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (TEM-HR).

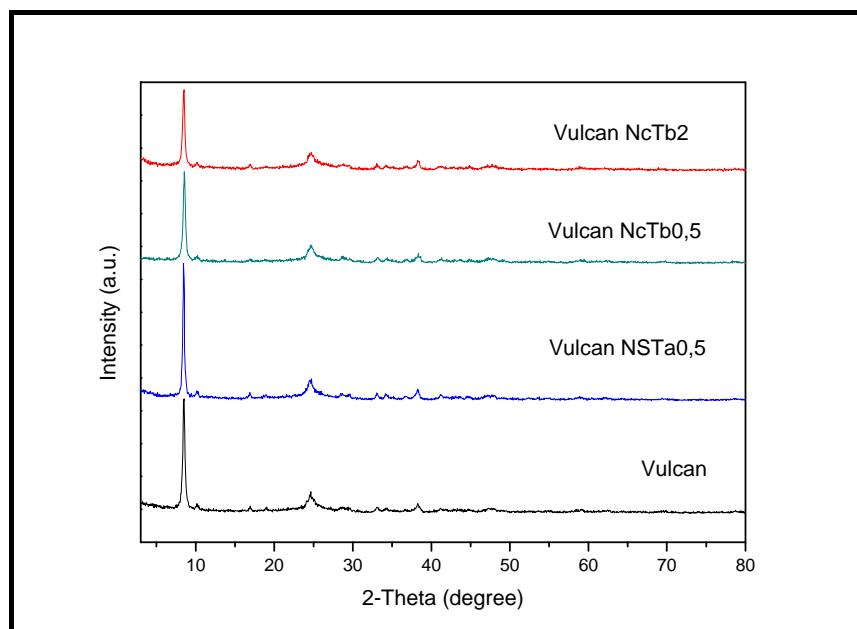


Figura 4-11. Difractogramas de los catalizadores Fe

Por el contrario, en el difractograma del catalizador de Pt (Figura 4-12) aparecían los picos de difracción característicos del metal a $2\theta = 40$, 47 y 67° , correspondientes a los planos cristalográficos Pt(1 1 1), Pt(2 0 0) y Pt(2 2 0), que indican que el Pt presentaba una estructura cúbica centrada en las caras (fcc).

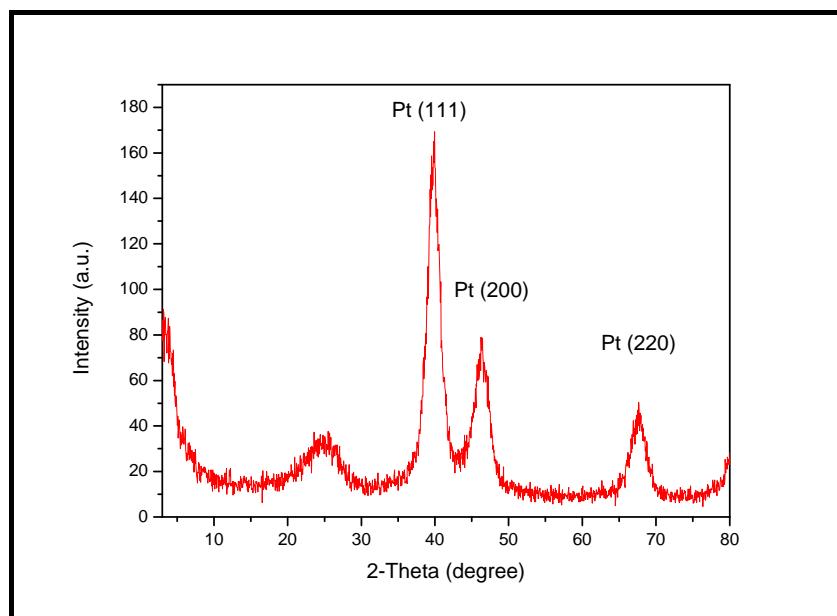


Figura 4-12. Difractograma del catalizador de Pt/Vulcan XC-72R

El tamaño medio de los cristalitos de platino del electrocatalizador fue calculado utilizando la ecuación de Scherrer [52] a partir del pico Pt(2 2 0) a $2\theta = 67^\circ$. Esta región fue seleccionada para evitar la influencia de la banda ancha del soporte carbono ($2\theta = 25^\circ$) sobre los picos (1 1 1) y (2 0 0) de la estructura fcc del platino [53,54].

Se obtuvo un tamaño medio de cristal de 3,9 nm, que es comparable a los obtenidos por otros autores. En la literatura se presentan valores en el rango 2,5-10,6 nm, utilizando distintos métodos de deposición del metal [43,55,56].

Por último, se puede observar en los respectivos difractogramas que, tanto en los catalizadores de Fe como en el catalizador de Pt, se mantuvo la estructura cristalina del grafito, ya que se sigue apreciando el pico alrededor de $2\theta = 25^\circ$ que se atribuye al Vulcan XC-72R.

3. Propiedades texturales

Los catalizadores soportados sobre Vulcan XC-72R se estudiaron mediante fisisorción de N₂ para determinar el efecto de la deposición del metal sobre las propiedades texturales de los soportes.

Las isotermas de los catalizadores, mostradas en la Figura 4-13, eran de tipo II (IUPAC) al igual que las de los correspondientes soportes (Figura 4-7). Esto indica que la estructura porosa básica del soporte se mantuvo al depositar el hierro o el platino. Sin embargo, al depositar el metal se produjo una ligera disminución del área superficial respecto a los correspondientes soportes, tal y como se puede observar en la Figura 4-14, donde se muestra la comparación entre Vulcan y Fe/Vulcan. En el catalizador se necesitan presiones mayores, frente al soporte, para adsorber un mismo volumen de gas. Todos los catalizadores mostraron la misma tendencia.

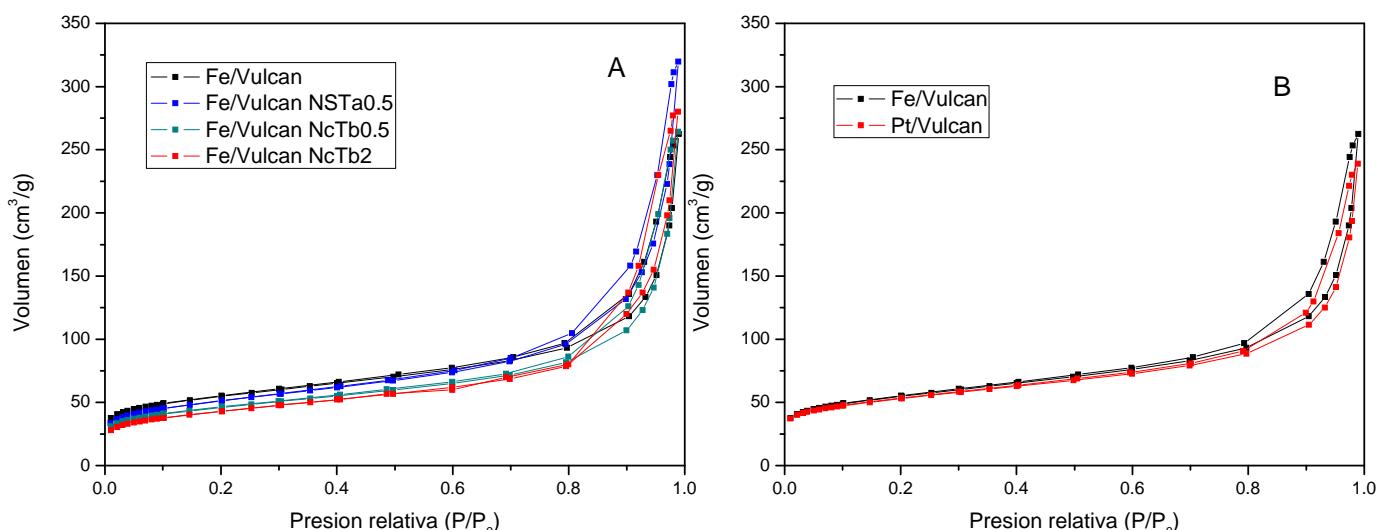


Figura 4-13. Isotermas de adsorción-desorción de N₂ de los catalizadores: A) Catalizadores de Fe, B) Catalizador Fe/Vulcan y Pt/Vulcan

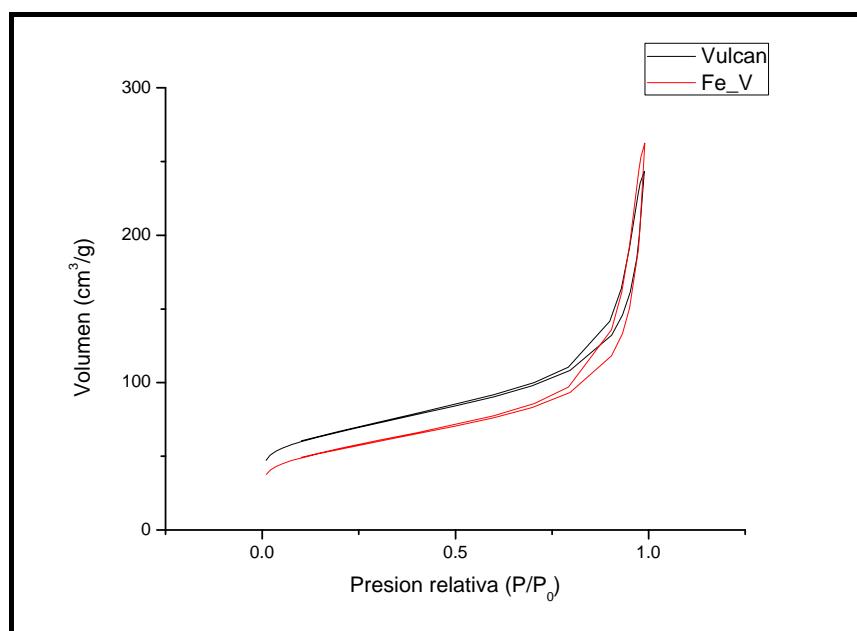


Figura 4-14. Isotermas de adsorción-desorción de N₂: Vulcan y Fe/Vulcan

Como se puede observar en la Figura 4-15, la distribución de tamaños de poro continuaba siendo ancha y no se observaron diferencias significativas. Por otro lado, en la Figura 4-16 se compara la distribución de tamaños de poro, antes y después de la deposición del Fe para el soporte sin funcionalizar. Como se puede observar, el metal se depositó preferentemente en la estructura de microporo - mesoporo estrecho, lo que produjo que se aumentara el tamaño medio de poro alrededor de 2 nm (de 10 a 12 nm, para este catalizador en concreto). Todos los catalizadores mostraron la misma tendencia.

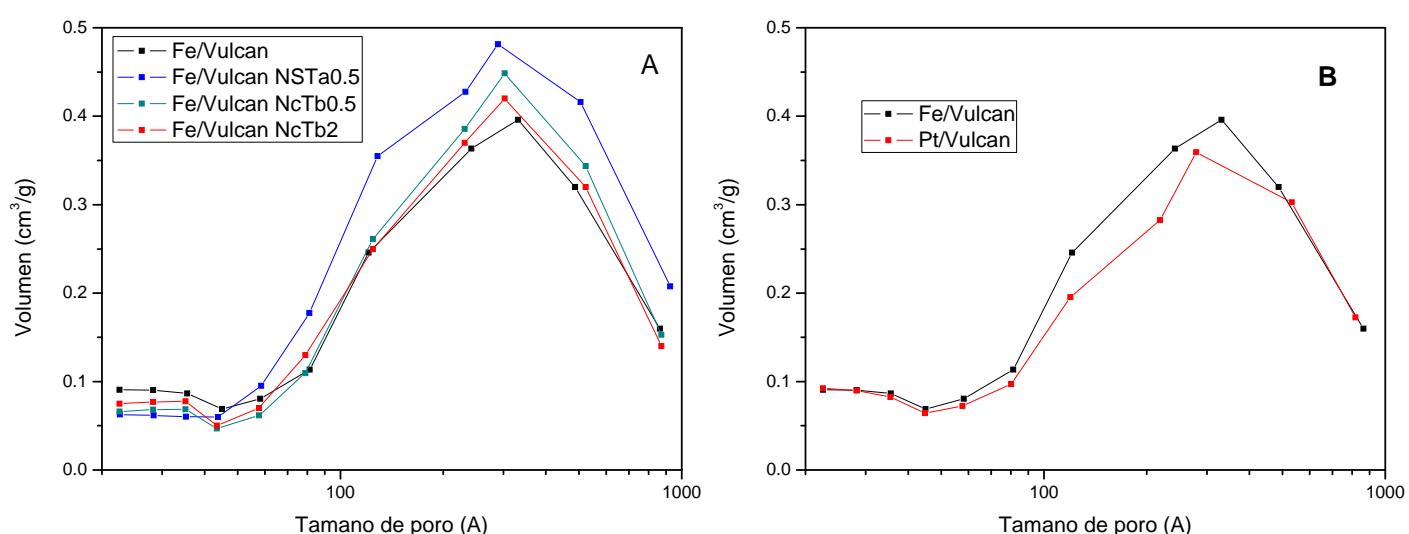


Figura 4-15. Distribución de los tamaños de poro de los catalizadores: A) Catalizadores de Fe, B) Catalizador Fe/Vulcan y Pt/Vulcan

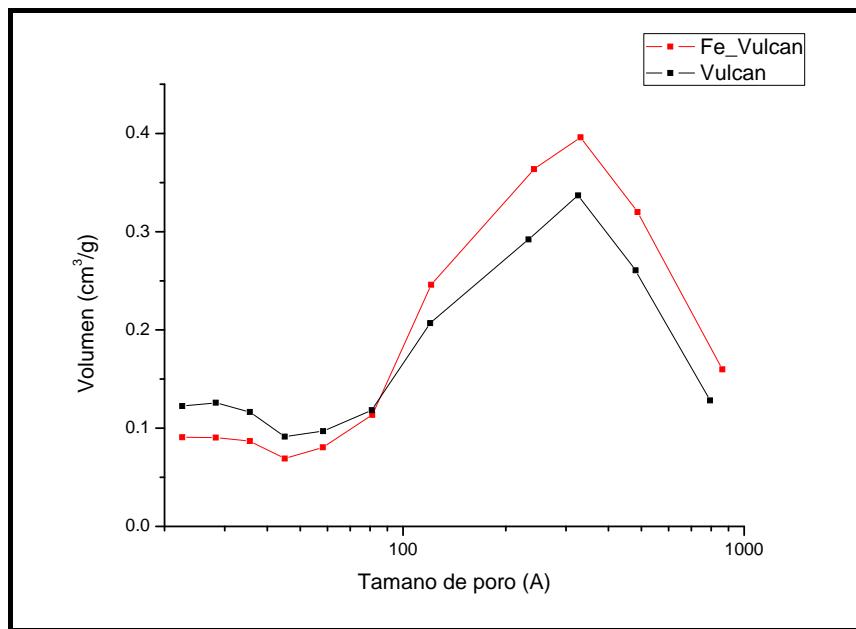


Figura 4-16. Distribución de los tamaños de poro de los catalizadores: Vulcan y Fe/Vulcan

Observando los datos de la Tabla 4-5, nuevamente se deduce que tras la deposición del metal se produjo una ligera disminución del área superficial, respecto a los correspondientes soportes (Tabla 4-3). Por otro lado, también se observa que el Fe ó Pt se distribuyó preferentemente en la estructura microporosa - mesoporosa estrecha del Vulcan XC-72R, como evidencia la disminución más acusada de la microporosidad frente a la mesoporosidad. Como se ha mencionado anteriormente, las partículas metálicas depositadas en los microporos de este material pueden presentar una actividad electrocatalítica menor, o incluso no presentar actividad, debido a la peor difusión de los reactivos a través de esta estructura hasta los centros activos.

Tabla 4-5. Parámetros texturales de los catalizadores

Muestra	S _{BET} (m ² /g)	S _{MICRO} (m ² /g)	S _{MESO} (m ² /g) *	V _{TOTAL} (cm ³ /g)	V _{MICRO} (cm ³ /g)	V _{MESO} (cm ³ /g)*
Pt/Vulcan	175	76	99	0.41	0.04	0.36
Fe/Vulcan	169	78	91	0.37	0.05	0.32
Fe/Vulcan NSTa0,5	166	55	111	0.49	0.03	0.46
Fe/Vulcan NcTb0,5	148	58	90	0.41	0.03	0.37
Fe/Vulcan NcTb2	132	50	82	0.40	0.03	0.37

* Calculado a partir de la diferencia entre el valor total y el valor de microporos

4.2.2 CARACTERIZACIÓN ELECTRO-QUÍMICA

La actividad hacia la reducción de CO₂ de los catalizadores de Fe y de Pt preparados se estudió mediante DEMS.

En primer lugar, es importante destacar que durante la reducción electroquímica del CO₂ en fase acuosa, también se produce la reducción del agua, obteniéndose hidrógeno adsorbido (H_{ads}) sobre la superficie del catalizador. Este H_{ads}, en el caso de que la reacción sea superficial, es el que reducirá el CO₂ que interaccione con la superficie. Por otro lado, de la reacción de reducción del H₂O también se obtiene H₂ como producto. Este H₂ también podría actuar como reductor del CO₂.

A continuación, se muestran de forma comparativa los resultados obtenidos para cada uno de los catalizadores, en cuanto a la producción de hidrógeno durante el proceso electroquímico. La Figura 4-17 muestra los voltamperogramas cílicos (VCs, línea negra) y la correspondiente señal para seguir la producción de H₂ (m/z = 2, línea roja) durante la electro-reducción de CO₂ en los distintos catalizadores. Los ensayos fueron realizados utilizando una disolución electrolito de NaHCO₃ 0.1 M y con una velocidad de barrido de 10 mV/s.

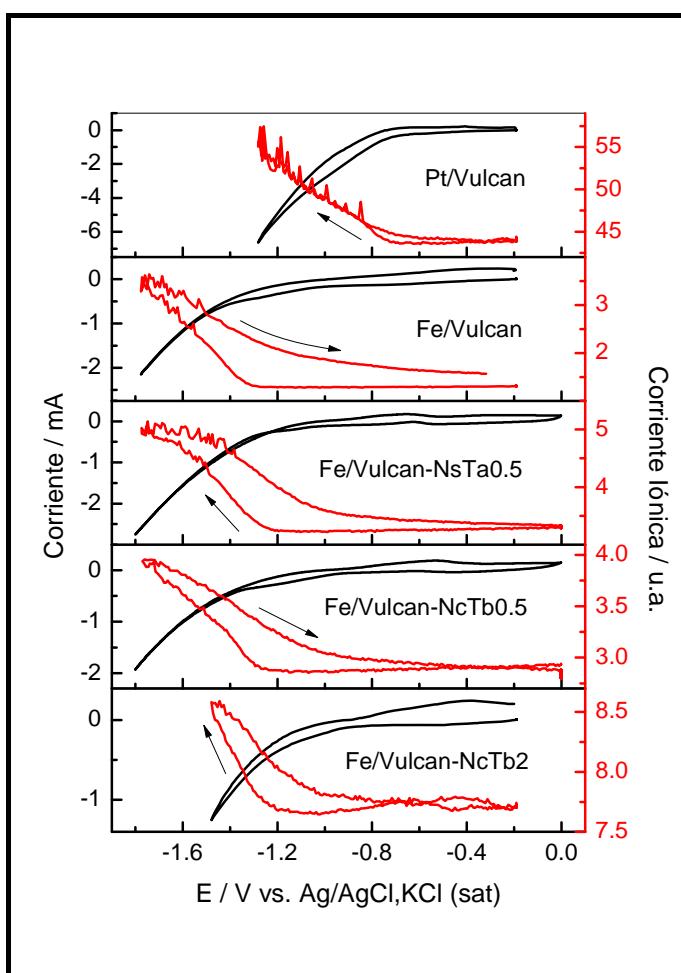


Figura 4-17. VCs (línea negra) y señal de masa m/z =2 (línea roja) en presencia de CO₂ de los catalizadores. v = 10 mV s⁻¹. Electrolito: NaHCO₃

Comparando las respuestas de los electrodos sin funcionalizar (Pt/Vulcan y Fe/Vulcan), es evidente una mayor catálisis hacia la producción de hidrógeno por parte del catalizador basado en Pt. De hecho, la gran cantidad de H₂ formado en este catalizador hizo imposible trabajar a potenciales inferiores de -1,3 V, debido a que rompía la capa delgada existente entre el electrodo de trabajo y la entrada del espectrómetro de masas, interfiriendo en la detección. Así, la formación de hidrógeno en el catalizador de Pt comenzó alrededor de -0,7 V, unos 0,60 V más positivos que en el electrodo de Fe/Vulcan (en el que comenzó a -1.3V).

Por otro lado, al funcionalizar no se obtuvieron diferencias significativas en cuanto a la obtención de hidrógeno para los catalizadores oxidados durante media hora, en comparación con el catalizador no oxidado (Fe/Vulcan). Sin embargo, la señal de m/z = 2 producida por el catalizador tratado con HNO₃ durante 2 horas (Fe/Vulcan NcTb2) aumentó a potenciales menores de -0.4 V, aproximadamente 1 V más positivo que en el electrodo de Fe/Vulcan. Este hecho es sumamente importante debido a que la reducción de CO₂ necesariamente ocurre en la región de formación de H₂.

También se realizaron los mismos experimentos para los soportes (blancos), en las mismas condiciones, para descartar que fueran los causantes de proveer la actividad catalítica en la producción de hidrógeno. En la Figura 4-18 se muestran los resultados para el Vulcan XC-72R tratado con HNO₃ durante 2 horas. Como se puede observar, también se formó H₂ sobre el soporte pero ocurría a potenciales más negativos, comparando con el correspondiente electrodo depositando hierro (-0.8 V para el soporte vs -0.4 V para el catalizador de Fe), por lo tanto, se necesita un mayor sobrepotencial.

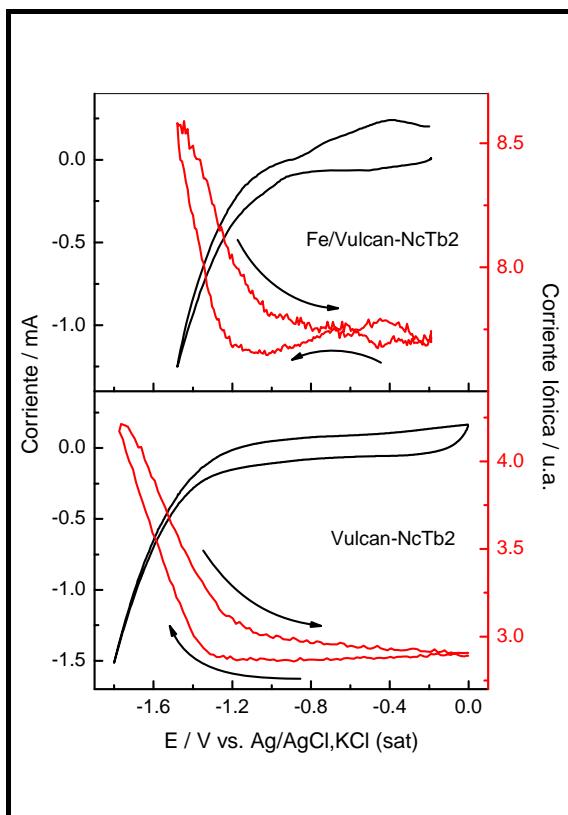


Figura 4-18. VCs (línea negra) y señal de masa m/z =2 (línea roja) en presencia de CO₂ sobre el soporte y catalizador Fe/Vulcan NcTb2. v = 10 mV s⁻¹. Electrolito: NaHCO₃

Seguidamente, se llevaron a cabo experimentos para comprobar si se obtenían productos provenientes de la reducción de CO₂.

Anteriormente, otros autores han estudiado la reducción electroquímica del CO₂ sobre catalizadores de Fe o Pt sin soportar, utilizando KHCO₃ como electrolito. Se observó que el CO₂ no era tan apenas reducido y que el principal producto era el hidrógeno por la reducción del agua [57,58,59]. Por otro lado, Christensen y colaboradores reportaron que el CO₂ se reducía principalmente a CO y carbonato, sobre electrodos de carbón [60]. Sin embargo, en la bibliografía se ha descrito la formación de metanol, metano, formaldehido y ácido fórmico, entre otros, durante la electrorreducción de CO₂ sobre Pt en medio ácido [61].

No hay tan apenas estudios DEMS sobre la electro-reducción de CO₂ en catalizadores metálicos soportados en carbono. Se espera que se comporten de forma distinta que usando los metales o el carbón por separado.

Para verificar si existía producción de alguna de las especies anteriormente mencionadas sobre los catalizadores soportados, se realizaron transitorios de corriente registrando la señal m/z = 29 para todos los catalizadores, en presencia y ausencia de CO₂. La señal 29 es el ión molecular formilo [HCO]⁺, el cual puede provenir del ácido fórmico (HCOOH), formaldehído (H₂CO) o metanol (CH₃OH). Esta señal fue mayor para el catalizador de Fe preparado sobre Vulcan funcionalizado que sin funcionalizar, tanto en presencia como en ausencia de CO₂. En la Figura 4-19 se muestra el resultado obtenido para el catalizador de Fe/ Vulcan NcTb2.

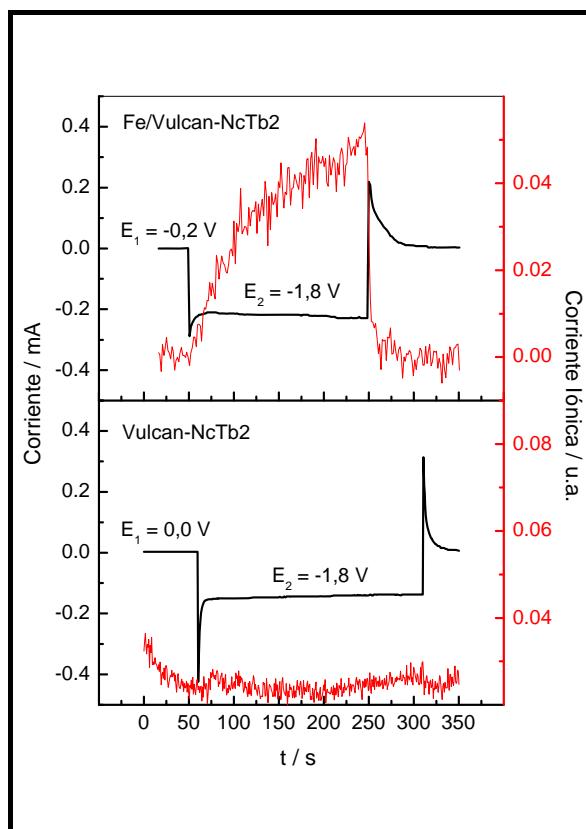


Figura 4-19. Transitorio de corriente (negro) y señal de masa m/z = 29 (rojo) en presencia de CO₂ sobre el soporte y catalizador Fe/Vulcan NcTb2. E_i = -0,2 V, E_f = -1,8 V. Electrolito: NaHCO₃

La ausencia de esta señal en el catalizador de Pt posiblemente se deba a que el potencial final aplicado ($E_f = -1,3$ V) fue más positivo que en los catalizadores de Fe ($E_f = -1,8$ V), puesto que como se ha comentado con anterioridad en este catalizador resultaba imposible trabajar a potenciales inferiores.

Además, se realizaron los blancos y no se observó producción del ión molecular $[HCO]^+$, tal y como se puede comprobar en la Figura 4-19 para el soporte Vulcan NcTb2. Por lo tanto, la actividad hacia la reducción de CO_2 era únicamente causada por la deposición del hierro.

Con el fin de establecer el origen del ión molecular $[HCO]^+$, se realizaron barridos de potencial en dirección catódica, así como saltos de potencial, para todos los catalizadores en presencia y ausencia de CO_2 , registrando las señales de masa $m/z = 30$ (formaldehido), 32 (metanol) y 45 (ácido fórmico), junto con la $m/z = 16$ (metano). Estas señales eran muy débiles, siendo el catalizador Fe/Vulcan NcTb2 el que presentó un cambio más evidente en las señales $m/z = 45$ (Figura 4-20) y 30 en presencia y ausencia de CO_2 .

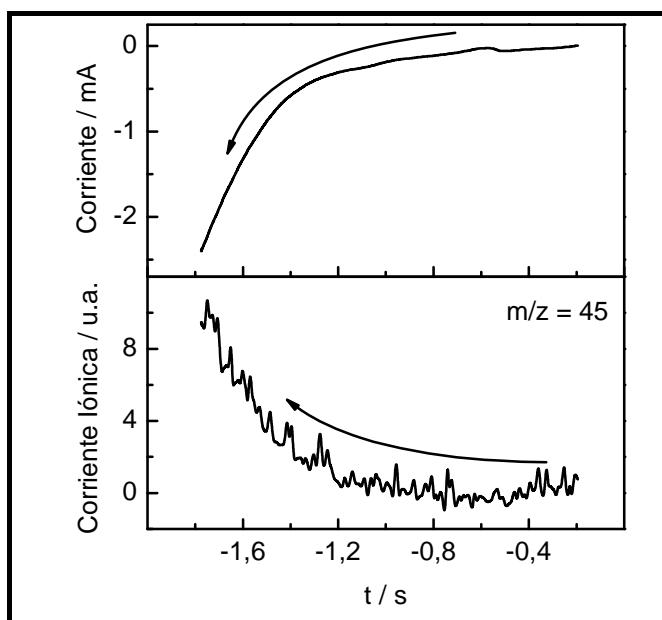


Figura 4-20. VC (arriba) y señal de masa $m/z = 45$ (abajo) en presencia de CO_2 sobre Fe/Vulcan NcTb2. $v = 0,01$ V s^{-1} . Electrolito: $NaHCO_3$

5. CONCLUSIONES

Se prepararon catalizadores de Fe y Pt soportados sobre Vulcan XC-72R para la reducción de CO₂ a productos de alto valor añadido, por el método de impregnación-reducción con etilenglicol. Previamente, se funcionalizó el soporte con distintos tratamientos de oxidación con la finalidad de estudiar su influencia en las propiedades del catalizador.

Tras los tratamientos de funcionalización se comprobó, a partir de experimentos TPD y análisis elemental, que se crearon grupos oxigenados superficiales, además de grupos nitrógeno. El soporte tratado con ácido nítrico concentrado durante 2 horas fue el más efectivo en cuanto a la formación de grupos funcionales. Se espera que los grupos oxigenados ácidos, como los grupos carboxílicos, disminuyan el carácter hidrófobo del soporte, y que los grupos básicos y neutros, como los fenoles, sirvan de anclaje de la fase activa. Por otro lado, las propiedades texturales y morfológicas del material original, así como la estabilidad química, fueron afectadas, pero no de forma muy significativa.

Después de la funcionalización y la deposición del metal:

- Los catalizadores mostraron una carga metálica real similar a la nominal (20 % en peso).
- Tanto los catalizadores de Fe como el catalizador de Pt mantuvieron la estructura cristalina del grafito, puesto que se conservaron los picos característicos de los soportes en los difractogramas XRD de los catalizadores.
- No se apreció Fe por la técnica XRD, pero sí por SEM-EDX y, además, los catalizadores presentaban actividad catalítica. Por lo tanto, estos resultados sugieren dos posibilidades:
 - 1) El Fe aunque se depositó amorfo sobre el soporte, actuaba como catalizador hacia la electro-reducción de CO₂
 - 2) El Fe se depositó dispersamente sobre el material carbonoso y formando una fase cristalina de tamaño inferior a 2 nm, de forma que no pudo ser detectado por XRD.

Se observarán las muestras por microscopía TEM para comprobar esta hipótesis.

- El Pt se depositó a lo largo del Vulcan XC-72R con estructura cúbica centrada en las caras y con un tamaño medio de cristalito de 3,9 nm, tal y como se evaluó por XRD. Este tamaño es similar al conseguido por otros autores, incluso utilizando diferentes métodos de deposición del metal.
- A través de la fisisorción de N₂, se obtuvo que los catalizadores tenían una estructura porosa similar a la de los respectivos soportes. Sin embargo, presentaban una menor superficie específica. Por otro lado, el Fe o Pt se depositó

preferentemente en la estructura microporosa - mesoporosa estrecha del soporte. Se espera que las partículas metálicas depositadas en los microporos presenten una actividad electrocatalítica inferior, o incluso no presenten actividad, debido a la peor difusión de los reactivos a través de esta estructura hasta los centros activos.

- El catalizador de Pt/Vulcan presentó la mayor producción de H₂ a valores de potencial menos negativos. Sin embargo, no se registraron productos de reducción, en concreto la señal m/z = 29, que es la que se observó más intensamente en los catalizadores de Fe. Hay que tener en cuenta que el potencial final aplicado ($E_f = -1,3$ V) fue más positivo que en los catalizadores de Fe ($E_f = -1,8$ V), puesto que la gran corriente de H₂ impidió trabajar a potenciales inferiores.
- La funcionalización del Vulcan, aumentó la actividad de los catalizadores de Fe. En cuanto a la formación de hidrógeno, es de destacar el gran desplazamiento hacia potenciales positivos (≈ 1 V) en el catalizador de Fe tratado con ácido nítrico concentrado durante 2 horas (Fe/Vulcan NcTb2). En cuanto a la formación de productos de reducción de CO₂, al funcionalizar se aumentó la señal m/z = 29 proveniente del ión [HCO]⁺.
- El principal producto detectado por DEMS fue ácido fórmico, aunque no se descarta la formación de otros productos como formaldehido.
- Entre los diferentes catalizadores de Fe, el que resultó más activo catalíticamente fue el más funcionalizado (Fe/Vulcan NcTb2), puesto que comienza la formación de H₂ a potenciales más positivos y además es el que presenta una mayor producción de productos de reducción de CO₂.

En resumen, la funcionalización de los soportes mejoró la actividad de los catalizadores de Fe en cuanto a la reducción del CO₂, obteniéndose ácido fórmico e hidrógeno como principales productos. Por lo tanto, se puede decir que los resultados han sido favorables y el siguiente paso será probarlos en fase gas.

Como se ha comentado con anterioridad, este trabajo es el primero de un gran proyecto de investigación. Como líneas futuras destacan las siguientes:

- Preparación y caracterización de diferentes catalizadores utilizando distintos metales (Pt, Pd, Fe, Cu, Co, Ni), distintos soportes (Vulcan XC-72R, nanoespirales y nanofibras de carbono, materiales de carbono con estructura porosa ordenada) y distintos métodos de deposición del metal (impregnación-reducción con metanol, con ácido fórmico, con etilenglicol y con borohidruro de sodio).
- Paralelamente, diseño del reactor photoelectrocatalítico para poder probar dichos catalizadores en la electro-reducción de CO₂ en fase gas. Se espera poder mostrar la viabilidad de la tecnología.

6. BIBLIOGRAFÍA

- [1] Ichikawa, S. (1995). Chemical conversion of carbon dioxide by catalytic hydrogenation and room temperature photoelectrocatalysis. *Energy Conversion and Management*, 36(6-9), 613-616.
- [2] IPCC: Intergovernmental Panel on Climate Change; <http://www.ipcc.ch/>.
- [3] Kaneko, S., Hiei, N. -., Xing, Y., Katsumata, H., Ohnishi, H., Suzuki, T., et al. (2003). High-efficiency electrochemical CO₂-to-methane reduction method using aqueous KHCO₃ media at less than 273 K. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 7(3), 152-156.
- [4] Batista, E. A., & Temperini, M. L. A. (2009). Spectroscopic evidences of the presence of hydrogenated species on the surface of copper during CO₂ electroreduction at low cathodic potentials. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 629(1-2), 158-163.
- [5] Chang, T., Liang, R., Wu, P., Chen, J., & Hsieh, Y. (2009). Electrochemical reduction of CO₂ by Cu₂O-catalyzed carbon clothes. *Materials Letters*, 63(12), 1001-1003.
- [6] Halmann, M. M. & Steinberg, M. (1999). *Greenhouse gas carbon dioxide mitigation science and technology*, 1st edn. Boca Raton, FL: Lewis Publishers, pp. 315–389.
- [7] Gattrell, M., Gupta, N., & Co, A. (2006). A review of the aqueous electrochemical reduction of CO₂ to hydrocarbons at copper. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 594(1), 1-19.
- [8] Gupta, N., Gattrell, M., & MacDougall, B. (2006). Calculation for the cathode surface concentrations in the electrochemical reduction of CO₂ in KHCO₃ solutions. *Journal of Applied Electrochemistry*, 36(2), 161-172.
- [9] DuBois DL (2006) Electrochemical reactions of carbon dioxide, In: *Encyclopaedia of Electrochemistry*, eds Bard A.J., Stratmann M. (Wiley–VCH, Weinheim, Germany), pp 202–225.
- [10] Hori Y (2003). CO₂ reduction catalyzed by metal electrodes. In: *Handbook of fuel cells—fundamentals, technology and applications*, eds Vielstich W., Gasteiger H.A., Lamm A. vol 2. (Wiley, New York), pp 720-733 (Chapter 48).
- [11] Sánchez-Sánchez, C. M., Montiel, V., Tryk, D. A., Aldaz, A., & Fujishima, A. (2001). Electrochemical approaches to alleviation of the problem of carbon dioxide accumulation. *Pure and Applied Chemistry*, 73(12), 1917-1927.
- [12] Taniguchi, I. *Modern Aspect of Electrochemistry*; Bockris, J.O'M.; White, R. E.; Conway, B. E., Eds.; Plenum Press: New York, 1989; Vol. 20, Chapter 5.

- [13] Hori, Y., Kikuti, K., Suzuki, S. (1985). Production of CO and CH₄ in electrochemical reduction of CO₂ at metal electrodes in aqueous hydrogencarbonate solution. *Chemistry Letters*, 1695-1698.
- [14] Azuma, M., Hashimoto, K., Hiramoto, M., Watanabe, M., & Sakata, T. (1990). Electrochemical reduction of carbon dioxide on various metal electrodes in low-temperature aqueous KHCO₃ media. *Journal of the Electrochemical Society*, 137(6), 1772-1778.
- [15] Terunuma, Y., Saitoh, A., & Momose, Y. (1997). Relationship between hydrocarbon production in the electrochemical reduction of CO₂ and the characteristics of the Cu electrode. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 434(1-2), 69-75.
- [16] Kaneko, S., Ueno, Y., Katsumata, H., Suzuki, T., & Ohta, K. (2009). Photoelectrochemical reduction of CO₂ at p-InP electrode in copper particle-suspended methanol. *Chemical Engineering Journal*, 148(1), 57-62.
- [17] Kaneko, S., Iiba, K., Katsumata, H., Suzuki, T., & Ohta, K. (2006). Electrochemical reduction of high pressure CO₂ at a cu electrode in cold methanol. *Electrochimica Acta*, 51(23), 4880-4885.
- [18] Kaneko, S., Iiba, K., Suzuki, S. -, Ohta, K., & Mizuno, T. (1999). Electrochemical reduction of carbon dioxide to hydrocarbons with high faradaic efficiency in LiOH/methanol. *Journal of Physical Chemistry B*, 103(35), 7456-7460.
- [19] Benson, E. E., Kubiak, C. P., Sathrum, A. J., & Smieja, J. M. (2009). Electrocatalytic and homogeneous approaches to conversion of CO₂ to liquid fuels. *Chemical Society Reviews*, 38(1), 89-99.
- [20] Jitaru, M., Lowy, D. A., Toma, M., Toma, B. C., & Oniciu, L. (1997). Electrochemical reduction of carbon dioxide on flat metallic cathodes. *Journal of Applied Electrochemistry*, 27(8), 875-889.
- [21] Chaplin, R. P. S., & Wragg, A. A. (2003). Effects of process conditions and electrode material on reaction pathways for carbon dioxide electroreduction with particular reference to formate formation. *Journal of Applied Electrochemistry*, 33(12), 1107-1123.
- [22] Hara, K., Kudo, A., & Sakata, T. (1995). Electrochemical reduction of carbon dioxide under high pressure on various electrodes in an aqueous electrolyte. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 391(1-2), 141-147.
- [23] Kaneko, S., Iiba, K., Ohta, K., & Mizuno, T. (1999). Electrochemical reduction of carbon dioxide on copper in methanol with various potassium supporting electrolytes at low temperature. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 3(7-8), 424-428.

- [24] Christensen, P. A., Hamnett, A., Muir, A. V. G., & Freeman, N. A. (1990). CO₂ reduction at platinum, gold and glassy carbon electrodes in acetonitrile. an in-situ FTIR study. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 288(1-2), 197-215.
- [25] Ohta, K., Kawamoto, M., Mizuno, T., & Lowy, D. A. (1998). Electrochemical reduction of carbon dioxide in methanol at ambient temperature and pressure. *Journal of Applied Electrochemistry*, 28(7), 717-724.
- [26] Hori, Y., Konishi, H., Futamura, T., Murata, A., Koga, O., Sakurai, H., et al. (2005). "Deactivation of copper electrode" in electrochemical reduction of CO₂. *Electrochimica Acta*, 50(27), 5354-5369.
- [27] Lázaro, M. J., Calvillo, L., Bordejé, E. G., Moliner, R., Juan, R., & Ruiz, C. R. (2007). Functionalization of ordered mesoporous carbons synthesized with SBA-15 silica as template. *Microporous and Mesoporous Materials*, 103(1-3), 158-165.
- [28] Calvillo, L., Lázaro, M. J., García-Bordejé, E., Moliner, R., Cabot, P. L., Esparbé, I., et al. (2007). Platinum supported on functionalized ordered mesoporous carbon as electrocatalyst for direct methanol fuel cells. *Journal of Power Sources*, 169(1), 59-64.
- [29] Salgado, J. R. C., Quintana, J. J., Calvillo, L., Lázaro, M. J., Cabot, P. L., Esparbé, I., et al. (2008). Carbon monoxide and methanol oxidation at platinum catalysts supported on ordered mesoporous carbon: The influence of functionalization of the support. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 10(45), 6796-6806.
- [30] Calvillo, L., Gangeri, M., Perathoner, S., Centi, G., Moliner, R., & Lázaro, M. J. (2009). Effect of the support properties on the preparation and performance of platinum catalysts supported on carbon nanofibers. *Journal of Power Sources*, 192(1), 144-150.
- [31] Perathoner, S., Gangeri, M., Lanzafame, P., & Centi, G. (2007). Nanostructured electrocatalytic Pt-carbon materials for fuel cells and CO₂ conversion. *Kinetics and Catalysis*, 48(6), 877-883.
- [32] Gangeri, M., Perathoner, S., Caudo, S., Centi, G., Amadou, J., Bégin, D., et al. (2009). Fe and Pt carbon nanotubes for the electrocatalytic conversion of carbon dioxide to oxygenates. *Catalysis Today*, 143(1-2), 57-63.
- [33] Centi, G., Perathoner, S., Winè, G., & Gangeri, M. (2007). Electrocatalytic conversion of CO₂ to long carbon-chain hydrocarbons. *Green Chemistry*, 9(6), 671-678.
- [34] Auer, E., Freund, A., Pietsch, J., & Tacke, T. (1998). Carbons as supports for industrial precious metal catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 173(2), 259-271.
- [35] Accorsi J.V. *El impacto de la morfología y la dispersión del negro de carbono sobre la resistencia a la intemperie del polietileno*. Cabot Corporation. Texto adaptado del documento original presentado en el Simposium Internacional del "Wire and Cable", Atlantic City, Noviembre de 1999.

- [36] Rong-Li, J., Cheng-Yang, W., & Bin, Z. (2005). Preparation of platinum supported on carbon blacks with different surface chemical characteristics. *Proceedings of the 3rd International Conference on Fuel Cell Science, Engineering, and Technology*, art. no. FUELCELL-74138, pp. 235-238.
- [37] Liu, H., Song, C., Zhang, L., Zhang, J., Wang, H., & Wilkinson, D. P. (2006). A review of anode catalysis in the direct methanol fuel cell. *Journal of Power Sources*, 155(2), 95-110.
- [38] Chai, G. S., Yoon, S. B., Yu, J. -., Choi, J. -., & Sung, Y. - (2004). Ordered porous carbons with tunable pore sizes as catalyst supports in direct methanol fuel cell. *Journal of Physical Chemistry B*, 108(22), 7074-7079.
- [39] Bezerra, C. W. B., Zhang, L., Liu, H., Lee, K., Marques, A. L. B., Marques, E. P., et al. (2007). A review of heat-treatment effects on activity and stability of PEM fuel cell catalysts for oxygen reduction reaction. *Journal of Power Sources*, 173(2 SPEC. ISS.), 891-908.
- [40] Shao, Y., Yin, G., Zhang, J., & Gao, Y. (2006). Comparative investigation of the resistance to electrochemical oxidation of carbon black and carbon nanotubes in aqueous sulfuric acid solution. *Electrochimica Acta*, 51(26), 5853-5857.
- [41] Zhou, J., He, J., Ji, Y., Zhao, G., Zhang, C., Chen, X., et al. (2008). Influence of hierarchical porosity in carbon material on electrocatalytic property of supported pt nanoparticles. *Acta Physico - Chimica Sinica*, 24(5), 839-843.
- [42] Grolleau, C., Coutanceau, C., Pierre, F., & Léger, J. - (2008). Effect of potential cycling on structure and activity of pt nanoparticles dispersed on different carbon supports. *Electrochimica Acta*, 53(24), 7157-7165.
- [43] Carmo, M., dos Santos, A. R., Poco, J. G. R., & Linardi, M. (2007). Physical and electrochemical evaluation of commercial carbon black as electrocatalysts supports for DMFC applications. *Journal of Power Sources*, 173(2 SPEC. ISS.), 860-866.
- [44] Bansal, R.C. & Donnet, J.B. (1993). *Carbon Black*, edited by Jean-Baptiste Donnet, Chand Bansal, Meng-Jiao Wang. 2nd ed, rev. & expanded. Marcel Dekker, INC.,270 Madison Avenue, New York. Cap 4, 175.
- [45] Figueiredo, J. L., Pereira, M. F. R., Freitas, M. M. A., & Órfão, J. J. M. (1999). Modification of the surface chemistry of activated carbons. *Carbon*, 37(9), 1379-1389.
- [46] Aksoylu, A. E., Madalena, M., Freitas, A., Pereira, M. F. R., & Figueiredo, J. L. (2001). Effects of different activated carbon supports and support modifications on the properties of Pt/AC catalysts. *Carbon*, 39(2), 175-185.
- [47] Samant, P. V., Gonçalves, F., Freitas, M. M. A., Pereira, M. F. R., & Figueiredo, J. L. (2004). Surface activation of a polymer based carbon. *Carbon*, 42(7), 1315-1319.

- [48] Prado-Burguete, C., Linares-Solano, A., Rodríguez-Reinoso, F., & de Lecea, C. S. -. (1989). The effect of oxygen surface groups of the support on platinum dispersion in Pt/carbon catalysts. *Journal of Catalysis*, 115(1), 98-106.
- [49] Hess, W.M. & Herd, C.R. (1993). *Carbon black*, edited by Jean-Baptiste Donnet, Chand Bansal, Meng-Jiao Wang. 2nd ed, rev. & expanded. Marcel Dekker, INC.,270 Madison Avenue, New York. Cap 3, 89.
- [50] Leofanti, G., Padovan, M., Tozzola, G., & Venturelli, B. (1998). Surface area and pore texture of catalysts. *Catalysis Today*, 41(1-3), 207-219.
- [51] Xiaohu, L., Rui, T., Qiang, H., Xuepin, Liao., Bi, S. (2010) Fe(III)-loaded collagen fiber as a heterogeneous catalyst for the photo-assisted decomposition of Malachite Green. *Journal of Hazardous Materials*, 174 (2010) 687–693.
- [52] B.E. Warren, X-ray Diffraction, Addison-Wesley, Reading, 1969.
- [53] Kim, S., & Park, S. -. (2007). Effect of acid/base treatment to carbon blacks on preparation of carbon-supported platinum nanoclusters. *Electrochimica Acta*, 52(9), 3013-3021.
- [54] Li, W., Zhou, W., Li, H., Zhou, Z., Zhou, B., Sun, G., et al. (2004). Nano-stuctured pt-Fe/C as cathode catalyst in direct methanol fuel cell. *Electrochimica Acta*, 49(7), 1045-1055.
- [55] de la Fuente, J. L. G., Rojas, S., Martínez-Huerta, M. V., Terreros, P., Peña, M. A., & Fierro, J. L. G. (2006). Functionalization of carbon support and its influence on the electrocatalytic behaviour of Pt/C in H₂ and CO electrooxidation. *Carbon*, 44(10), 1919-1929.
- [56] Wikander, K., Ekströrn, H., Palmqvist, A. E. C., Lundblad, A., Holmberg, K., & Lindbergh, G. (2006). Alternative catalysts and carbon support material for PEMFC. *Fuel Cells*, 6(1), 21-25.
- [57] Hara, K., Kudo, A., & Sakata, T. (1995). Electrochemical reduction of carbon dioxide under high pressure on various electrodes in an aqueous electrolyte. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 391(1-2), 141-147.
- [58] Hara, K., Kudo, A., & Sakata, T. (1995). Electrochemical reduction of high pressure carbon dioxide on Fe electrodes at large current density. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 386(1-2), 257-260.
- [59] Nakagawa, S., Kudo, A., Azuma, M., & Sakata, T. (1991). Effect of pressure on the electrochemical reduction of CO₂ on group VIII metal electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 308(1-2), 339-343.
- [60] Christensen, P. A., Hamnett, A., Muir, A. V. G., & Freeman, N. A. (1990). CO₂ reduction at platinum, gold and glassy carbon electrodes in acetonitrile. an in-situ FTIR study. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 288(1-2), 197-215.

- [61] Brisard, G. M., Camargo, A. P. M., Nart, F. C., & Iwasita, T. (2001). On-line mass spectrometry investigation of the reduction of carbon dioxide in acidic media on polycrystalline Pt. *Electrochemistry Communications*, 3(11), 603-607.
- [62] Salame, I. I., & Bandosz, T. J. (2001). Surface chemistry of activated carbons: Combining the results of temperature-programmed desorption, boehm, and potentiometric titrations. *Journal of Colloid and Interface Science*, 240(1), 252-258.
- [63] Szymański, G. S., Karpiński, Z., Biniak, S., & Świątkowski, A. (2002). The effect of the gradual thermal decomposition of surface oxygen species on the chemical and catalytic properties of oxidized activated carbon. *Carbon*, 40(14), 2627-2639.
- [64] Suryanarayana, C., Grant Norton, M. (1998). R-ray diffraction: A practical Approach. Plenum Press, New York.
- [65] Gregg, S.J., Sing, K.S.W. (1982). The physical adsorption of gases by microporous solids: the type I isotherm. *Adsorption, Surface Area and Porosity*. Ed. Academic Press, Londres, Reino Unido 195-247.
- [66] Lippens, B.C., De Boer, J.H. (1965). Studies on pore systems in catálisis. V-t Method. *Journal of Catalysis* 4 (1965) 319-323.
- [67] Barrett, E. P., Joyner, L. G., & Halenda, P. P. (1951). The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. computations from nitrogen isotherms. *Journal of the American Chemical Society*, 73(1), 373-380.
- [68] Sing, K.S.W., Everett, D.H., Haul, R.A.W., Moscou, L., Pierotti, R.A., Rouquérol, J., Siemieniewska, T. (1985). Reporting physisorption data for gas/solid Systems with special referente to the determination of surface area porosity. *Pure and Applied Chemistry* 57, 603-619.
- [69] Bittins Cattaneo, B., Cattaneo, E., Königshoven, P., Vielstich, W. (1991). *Electroanalytical Chemistry: A series of Advances*. Edited by A.Bard, Marcel Dekker, New York; vol.17.
- [70] Baltruschat, H. (1999). Interfacial Electrochemistry: Theory, Experiment and Applications. Edited by A. Wieckowski, Marcel Dekker. New York; 557.
- [71] Wolter, O., Heitbaum, J., & Bunsenges, Ber. (1992). *Phys. Chem.* 317, 291.
- [72] Wolter, O., Giordano, C., Heitbaum, J., & Vielstich, W. (1982). MASS SPECTROSCOPIC CYCLIC VOLTAMMETRY FOR MECHANISTIC STUDIES IN ORGANIC ELECTROCATALYSIS. Paper presented at the 235-253.
- [73] Bruckenstein, S., & Gadde, R. R. (1971). Use of a porous electrode for in situ mass spectrometric determination of volatile electrode reaction products [14]. *Journal of the American Chemical Society*, 93(3), 793-794.