

ANEXOS

A. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

A.1. CARACTERIZACIÓN FÍSICO-QUÍMICA

A.1.1. DESORCIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA (TPD)

La técnica de desorción a temperatura programada da información acerca de la cantidad de grupos oxigenados de la superficie de los materiales carbonosos, su estabilidad térmica y su naturaleza.

Dicha técnica consiste en analizar las especies que se desorben de un material sólido cuando se somete a un programa de temperatura entre unos ciertos valores. Algunos autores afirman que mediante los experimentos TPD se puede detectar un mayor número de grupos oxigenados superficiales que cuando se utiliza la valoración bien química o potenciométrica, puesto que estas últimas identifican tan sólo aquellos sitios ácidos o básicos con una determinada fuerza que puede ser valorada por los reactivos empleados [62]. Por ello, la desorción a temperatura programada es una de las técnicas más utilizadas para evaluar la química superficial de los distintos tipos de materiales carbonosos, aunque existe controversia en la asignación de los picos de las curvas de desorción a determinadas especies de grupos superficiales [63]. Está generalmente admitido que los grupos ácidos fuertes se descomponen a bajas temperaturas en forma de CO₂, y que los ácidos débiles, los grupos neutros y los básicos se descomponen a altas temperaturas en forma de CO [45]. Los grupos carboxílicos, anhídrido láctico se consideran ácidos fuertes, mientras que los grupos fenol, carbonilo, quinona y otros, son básicos o ácidos débiles. De esta forma, las curvas de desorción de CO y CO₂ se obtienen como resultado de una serie de emisiones debidas a la descomposición de diversos componentes de cada tipo de grupo superficial oxigenado. Para estimar una composición superficial de los materiales carbonosos estudiados, se realizó la deconvolución de las curvas de desorción.



Figura A-1. Instalación del equipo de TPD

Como se ha comentado en la parte experimental, los experimentos TPD se llevaron a cabo en un Micromeritics Pulse Chemisorb 2700, en un reactor de lecho fijo (Figura A-1). La corriente gaseosa de salida fue analizada mediante cromatografía de gases.

A.1.2. ANÁLISIS ELEMENTAL

La química superficial de los materiales carbonosos se completó realizando un análisis elemental. Esta técnica proporciona el contenido total de carbono, hidrógeno, nitrógeno, azufre y oxígeno presente en un amplio rango de muestras de naturaleza orgánica e inorgánica, tanto sólidas como líquidas.

La técnica de análisis está totalmente automatizada, y se basa en la combustión de las muestras en condiciones óptimas ($T = 950 - 1000^{\circ}\text{C}$, en atmósfera de oxígeno puro) para convertir los elementos antes mencionados en gases simples (CO_2 , N_2 , H_2O y SO_2). Estos gases, después de ser separados con distintas técnicas según el equipo utilizado, son medidos y cuantificados.

Los análisis se llevaron a cabo en el Instituto de Carboquímica en el analizador mostrado en la figura A-2.



Figura A-2. Equipo de análisis elemental

A.1.3. DIFRACCIÓN DE RAYOS X (XRD)

La difracción de rayos X es fundamentalmente una técnica de caracterización estructural de sólidos. Por ello, esta técnica se utilizó tanto para estudiar la estructura ordenada de los materiales carbonosos sintetizados, como para determinar el tamaño de cristal del metal de los catalizadores preparados.

Dicha técnica se fundamenta en la incidencia, con un determinado ángulo, de un haz de rayos X sobre una muestra plana. El haz se escinde en varias direcciones debido a la simetría de la agrupación de átomos y, por difracción, da lugar a un patrón de intensidades que es función de la distancia entre los planos cristalinos que configuran la estructura y el ángulo de difracción, y puede interpretarse aplicando la ley de Bragg. Dependiendo de la estructura cristalina, en el espectro se registran los picos correspondientes al ordenamiento de la muestra.

El tamaño medio de cristal de platino del catalizador se calculó con la ecuación de Scherrer [52] a partir del ensanchamiento del pico Pt (2 2 0). Se escogió esta región para evitar la influencia 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].

Ecuación de Scherrer

$$B_{cristal} = \frac{k \cdot \lambda}{B \cdot \cos \theta}$$

Donde;

- λ : longitud de onda utilizada (0.15406 nm)
- θ : ángulo de Bragg, máximo ángulo del pico Pt (2 2 0) en radianes
- k: constante que para cristales cúbicos pequeños toma el valor de 0,94 [64]
- B: anchura del pico Pt (2 2 0) a la altura media, corregido con la contribución del equipo y dado en radianes. Se calcula con la expresión:

$$B = \sqrt{\beta^2 - b^2}$$

Donde;

- β : anchura del pico Pt (2 2 0) a la altura media
- b: contribución del equipo (0.088)

Nota: Los valores de θ y β se determinaron a partir de los datos experimentales ajustando el pico Pt (2 2 0) a una función Pseudo-Voigt (utilizando el programa informático Origin).

Los análisis se realizaron en el difractómetro de polvo policristalino Bruker D8 Advance Series 2, (figura A-3), presente en el instituto de carboquímica.

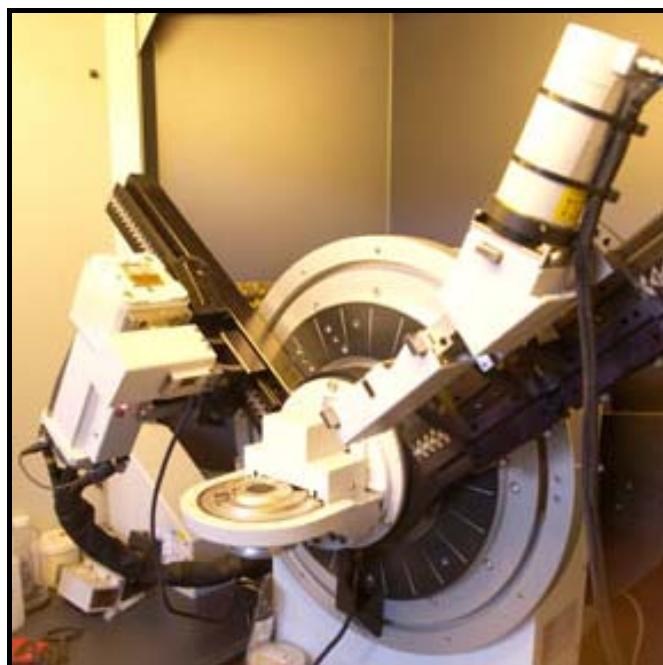


Figura A-3. Equipo de XRD

A.1.4. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO – ENERGÍA DE DISPERSIÓN DE RAYOS X (SEM-EDX)

El microscopio electrónico de barrido (SEM) se fundamenta en la interacción de un haz primario de electrones con el objeto que se pretende estudiar. Debido a que la muestra es opaca a los electrones, cuando estos inciden sobre la superficie se generan dos tipos de electrones:

- Electrones secundarios de baja energía ($E < 50$ eV): resultan de la emisión por parte de los átomos de la muestra (los más cercanos a la superficie). Generan una imagen tridimensional de la muestra.
- Electrones retrodispersados: son electrones del propio haz incidente que han interactuado (colisionando) con los átomos de la muestra y han sido reflejados. Revelan diferencias en la composición química por diferencias de contraste.

Por lo tanto, mediante SEM-EDX se puede obtener información de la muestra tanto morfológica como estructural y microanalítica. Esta es la principal ventaja de la técnica, su versatilidad.

Las imágenes SEM que se incluyen en este trabajo, fueron realizadas con el microscopio que se presenta en la figura A-4.



Figura A-4. Equipo de SEM-EDX

A.1.5. FISISORCIÓN DE N₂

La adsorción física de gases y vapores en sólidos es una de las técnicas más usadas para el estudio de la textura porosa de sólidos de todo tipo. En la caracterización de la textura porosa de un sólido los parámetros a determinar son: el área superficial (o superficie específica), el volumen de poros y la distribución de tamaño de poros de las muestras mediante el estudio de las llamadas “isotermas de adsorción”.

El análisis de estos resultados puede llevarse a cabo a través de varios métodos semiempíricos.

El método más común utilizado en la bibliografía para la determinación del área superficial, pese a sus conocidas limitaciones debidas a la excesiva simplificación del modelo, es el método BET, por lo que es el que se ha utilizado también en este trabajo. Este método implica la determinación de la cantidad de un gas inerte (N_2), requerido para formar una monocapa sobre la superficie de una muestra a temperatura criogénica (77 K). El área superficial de la muestra se calcula utilizando el área conocida (a partir de otras consideraciones) ocupada por cada molécula de nitrógeno en esas condiciones.

El cálculo de la microporosidad se realizó mediante el análisis de la curva t (método t-plot). Este método se basa en la observación, para el caso de la adsorción de N_2 a 77 K en sólidos no porosos, de que la capacidad de adsorción en función de la presión relativa daba lugar a una única curva que resultaba independiente de la naturaleza del sólido [65]. Los ajustes de esta curva universal obtenida dieron lugar a una serie de expresiones empíricas, como la ecuación de De Boer [66], con la que se calculan los valores de t.

El cálculo de la mesoporosidad se realizó mediante la diferencia entre el volumen adsorbido a una presión relativa de 0,99 y el volumen de microporos obtenido mediante el método t. Además, la evaluación de la mesoporosidad puede realizarse a partir de la evaluación del ciclo de histéresis de la isoterma, mediante la aplicación de una serie de métodos computacionales. Entre ellos, uno de los más utilizados es el método de Barret, Joyner y Halenda (método BHJ) [67], que permite calcular una distribución de tamaños de poro. En este trabajo se tomo como diámetro medio de poro el máximo de la curva obtenida por este método.

El análisis de las isothermas de adsorción también aporta gran información acerca de la estructura porosa de la muestra. El primer paso en su interpretación es la identificación de su forma y, a partir de ella, del posible mecanismo de adsorción. La mayor parte de las isothermas pertenecen a uno de los seis grupos conocidos por la IUPAC en 1985 [68]. Estas pueden presentar ciclos de histéresis que, en ocasiones, se pueden relacionar con determinadas estructuras.

Dichos análisis se han llevado a cabo en el equipo para medidas volumétricas de adsorción Micromeritics ASAP 2020 (Figura A-5).



Figura A-5. Equipo de fisisorción de N_2

A.1.6. OXIDACIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA (TPO)

Una característica muy importante de los materiales carbonosos para evaluar su potencial como soporte de electrocatalizadores es su estabilidad térmica, ya que tiene gran importancia sobre la durabilidad y estabilidad de los catalizadores. Además, es una técnica utilizada para caracterizar la naturaleza y la cantidad de carbono presente en cualquier material.

La técnica TPO consiste en exponer la muestra a un flujo de oxígeno puro o aire en un horno mientras se incrementa la temperatura del mismo. El carbono presente en la muestra se oxida al reaccionar con el oxígeno y se mide la pérdida de peso que experimenta en una termobalanza.

La curva TPO obtenida proporciona información sobre la reactividad a la oxidación y la cantidad de carbono de la muestra, así como de la presencia de distintos tipos de materiales carbonosos si los hubiera.

Estos experimentos se llevaron a cabo en una termobalanza SETARAM a presión atmosférica (Figura A-6).



Figura A-6. Equipo de TPO

A.2. CARACTERIZACIÓN ELECTRO-QUÍMICA

A.2.1 ESPECTROMETRÍA DE MASAS DIFERENCIAL ELECTROQUÍMICA (DEMS)

La técnica de espectrometría de masas diferencial electroquímica permite detectar los productos e intermedios gaseosos o volátiles generados en los procesos electroquímicos, con una gran sensibilidad en un corto tiempo de respuesta. La detección de los átomos, moléculas o fragmentos de moléculas se obtiene a partir del

cociente de su masa (m) y su carga (z), producida por el espectrómetro de masas. El análisis instantáneo del espectro de masas de estas sustancias durante su producción en la celda electroquímica constituye el vínculo directo entre la corriente que circula y la reacción que tiene lugar en el electrodo [69,70,71,72].

La posibilidad de identificar los productos de una reacción electroquímica conectando una celda electroquímica a un espectrómetro de masas fue sugerida por primera vez por Bruckenstein y Gadde en 1971 [173], pero fueron Wolter y Heitbaum en 1984 quienes llevaron a cabo el avance más importante de la técnica mediante el uso de un sistema diferencial de vacío empleando dos cámaras con una bomba turbomolecular cada una [71,72]. En la primera cámara se eliminan la mayoría de los gases que entran en el espectrómetro, y sólo una pequeña parte llegan a la segunda cámara donde está el analizador, en la que se alcanza una presión inferior a 10^{-6} mbar.

Otra mejora consistió en utilizar electrodos porosos de metales nobles, obtenidos al depositar una capa delgada del metal sobre una membrana hidrófoba de teflón. De esta manera se puede realizar la espectrometría de masas diferencial, en la que, se consigue no sólo que las sustancias lleguen rápidamente a la cámara de ionización del espectrómetro, sino que además, apenas se detecten, sean eliminadas del sistema con el fin de evitar la acumulación de productos que impediría su detección diferencial. Esta detección se realiza con una gran sensibilidad, ya que prácticamente todas las especies producidas se analizan. La velocidad de formación de los productos es proporcional a la intensidad de masa en un amplio intervalo de operación, de tal manera que la señal de masa detecta, casi simultáneamente, cualquier cambio rápido en la velocidad de formación.

Como se ha comentado en la memoria de este trabajo, el dispositivo empleado para los experimentos que se describen consiste en una celda electroquímica conectada a la entrada de un espectrómetro de masas (Balzers QMG112).

1) Espectrómetro de masas

El sistema de vacío está compuesto por dos bombas rotatorias de paletas que reducen la presión inicial aproximadamente a 10^{-3} mbar en las cámaras (A y B, Figura A-7). Las cámaras están conectadas independientemente a dos bombas turbomoleculares (BA) y (BB) que trabajan de forma diferencial. La primera alcanza una presión de 10^{-5} mbar en la cámara (A), mientras que la segunda ofrece una presión inferior de 10^{-6} mbar en la cámara (B). De esta forma los productos volátiles o gaseosos generados en la celda electroquímica pueden pasar a la cámara (A) a través de una membrana hidrófoba de teflón, y de aquí son acelerados hasta la cámara de ionización (B), en la que el cuadrupolo se encarga de dejar pasar sólo los iones que poseen la relación masa/carga deseada para alcanzar, finalmente, el detector (en nuestro caso, una copa de Faraday). Los electrodos van conectados al potenciómetro y el programa de potencial se controla con un generador de funciones, o bien por ordenador. En este último caso, el programa permite la adquisición de hasta 3 señales de masa simultánea.

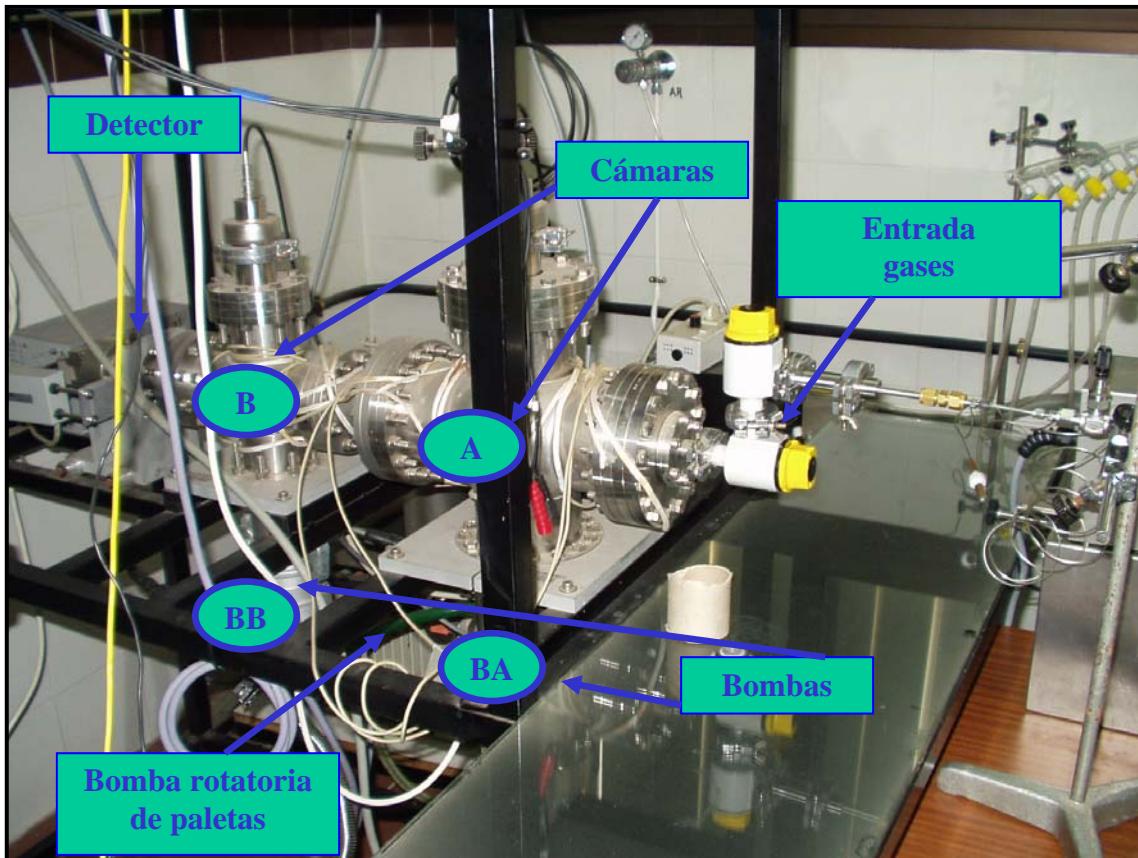


Figura A-7. Espectrómetro de masas DEMS

2) Celda electroquímica

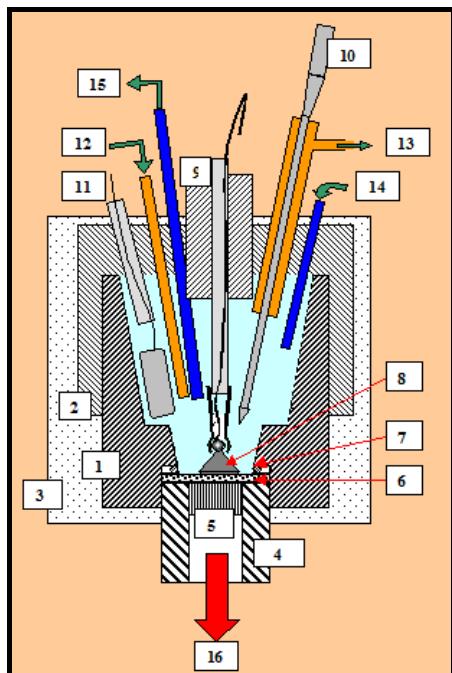
Los experimentos se llevaron a cabo en una celda de flujo (Figura A-8), con entrada (14) y salida (5) de disolución, que permite intercambiar el electrolito controlando el potencial. La entrada de disolución está conectada con un depósito de vidrio que contiene el electrolito de fondo (NaHCO_3) o el electrolito saturado con dióxido de carbono. La configuración utilizada para el electrodo de trabajo fue la de capa delgada.

El conjunto de electrodo/vástago se desliza por el interior de un cuerpo de teflon (9) que se acopla a la tapa de la celda electroquímica (2). Esto posibilita un ajuste preciso en el eje vertical, y por lo tanto, de la distancia que separa la cara inferior (8) (la única electroquímicamente activa del electrodo) de la membrana porosa (6) que forma la interfase, conformando la celda de capa delgada.

La celda (1), construida en plexiglas, está montada sobre el acople metálico (4), el cual posee en la zona de contacto con la membrana (6) una placa de acero poroso (5). La estanqueidad de todo el sistema se obtiene con ayuda de un anillo de vitón (7).

A través de la membrana de teflón y la placa de acero poroso, los productos gaseosos o volátiles pasan a las bombas turbomoleculares y a detección (16).

Los catalizadores soportados sobre carbón se depositaron sobre un electrodo de grafito (8), el cual se conecta eléctricamente al exterior por medio de un alambre de Au de $\Phi = 0.25$ mm. La celda se completa con un electrodo de referencia de Ag | AgCl | KCl (sat) (10), un contraelectrodo de grafito (11), un barboteador de gases (12) y su correspondiente salida (13).



- 1. Celda**
- 2. Tapa de la celda**
- 3. Cubierta calefactora**
- 4. Acople celda al sistema vacío del DEMS**
- 5. Acero fritado**
- 6. Membrana semipermeable de Teflón**
- 7. Sello de goma**
- 8. Electrodo de trabajo**
- 9. Soporte deslizable del electrodo de trabajo**
- 10. Electrodo de referencia**
- 11. Contraelectrodo – electrodo auxiliar**
- 12. Entrada de gas de purgado**
- 13. Salida del gas**
- 14. Entrada de disolvente**
- 15. Salida de disolvente**
- 16. A las bombas turbomoleculares y detección**

Figura A-8. Esquema de celda de flujo de capa delgada