



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

**FACULTAD DE QUÍMICA**

**EFFECTO DE LA TEMPERATURA EN LA  
SELECTIVIDAD Y ACTIVIDAD  
DE LOS MATERIALES Fe-N-C PARA LA  
REDUCCIÓN DE CO<sub>2</sub>.**

TESIS QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

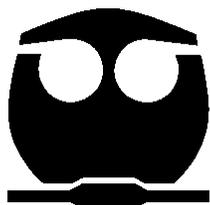
**QUÍMICO**

PRESENTA

**EDUARDO GONZÁLEZ CERVANTES**

□ □ Ciudad de México.

2019





Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

## **JURADO ASIGNADO**

**PRESIDENTE: Profesor GUSTAVO TAVIZÓN ALVARADO**

**VOCAL: Profesor JULIO CESAR AGUILAR CORDERO**

**SECRETARIA: Profesora ANA SOFÍA VARELA GASQUE**

**1er SUPLENTE: Profesor DAVID TURCIO ORTEGA**

**2o SUPLENTE: Profesora TANIA ARIADNA GARCÍA MEJÍA**

## **SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:**

**Laboratorio 2-12, edificio A, Instituto de Química, Cd.  
Universitaria, Col. Copilco, Del. Coyoacán, CDMX, México. C.P.:  
04510**

## **ASESORA DEL TEMA:**

---

**Dra. Ana Sofía Varela Gasque**

## **SUSTENTANTE:**

---

**Eduardo González Cervantes**

# Agradecimientos

**A mis padres.**

**Sin su apoyo, su amor, su paciencia y su confianza, tal vez no habría conseguido lograr tanto, ni me habría convertido en el hombre que soy. Este logro es tan suyo como mío. Dijo Rousseau alguna vez que “un buen padre vale más que 100 maestros”. Ustedes, mis amados, son invaluableles.**

**A la Dra. Ana Sofía Varela.**

**Por su paciencia y su invaluable tiempo. Por sus enseñanzas que no se limitaron al conocimiento técnico y científico. “Una cosa es saber y otra saber enseñar” dijo Cicerón alguna vez, y usted, sin duda, sabe y sabe enseñar.**

**A “La dona”.**

**“La amistad duplica las alegrías y divide las angustias por la mitad”. Mi paso por la facultad no habría sido igual de placentero, provechoso y divertido de no haberlos conocido. No los cambiaría por nada.**

## **Agradecimientos técnicos.**

Quien sustenta esta tesis agradece el apoyo económico otorgado a través del proyecto **PAPIIT IA101017S**.

Se agradece además al Dr. Gustavo López Téllez de CCIQS-UNAM por el apoyo con la adquisición de los espectros de XPS mostrados en este trabajo.

Se agradece a la Dra. Aída Gutiérrez Alejandré de la UNICAT, Facultad de Química, UNAM, por su ayuda con la adquisición e interpretación de las isothermas de adsorción de nitrógeno.

Se agradece también al Dr. Samuel Tehuacanero Cuapa del IF-UNAM por su apoyo con la adquisición de las imágenes de TEM.

# Índice

<b>1. Resumen</b> .....	7
<b>2. Introducción</b> .....	9
<b>3. Hipótesis</b> .....	13
<b>4. Objetivos</b> .....	14
<b>5. Antecedentes</b> .....	15
5.1. Generalidades de la reacción de reducción de CO <sub>2</sub> (RRCO <sub>2</sub> ) .....	15
5.1.1. Electrocatalizadores tipo M-N-C .....	18
5.2. Mediciones electroquímicas: Técnicas y equipos .....	21
5.2.1. Celda de tres electrodos .....	21
5.2.2. Potenciostato .....	23
5.2.3. Cronoamperometría .....	25
5.2.4. Voltamperometría cíclica (VC) .....	27
5.3. Técnicas de caracterización .....	29
5.3.1. Difracción de rayos X .....	29
5.3.2. Adsorción de gases .....	32
5.3.3. Espectroscopía de fotoelectrones generados por rayos X (XPS) .....	34
5.3.4. Microscopía electrónica de transmisión (TEM) .....	38
5.3.5. Corriente capacitiva de la doble capa eléctrica .....	40
<b>6. Desarrollo experimental</b> .....	44
6.1. Síntesis de los catalizadores FeNC .....	44
6.2. Caracterización de los catalizadores .....	45
6.3. Preparación de la suspensión de catalizador (tinta) .....	46
6.4. Preparación del electrodo de trabajo .....	47

6.5. Determinación del potencial vs ENH del electrodo de referencia .....	47
6.6. Caracterización por corriente capacitiva .....	48
6.7. Estudio de la actividad de los catalizadores para la RRCO <sub>2</sub> y la REH .....	49
6.8. Estudio de la selectividad de los catalizadores para la RRCO <sub>2</sub> .....	50
<b>7. Resultados</b> .....	<b>52</b>
7.1. Efecto del tratamiento térmico en el material .....	52
7.2. Consecuencias del tratamiento térmico para la RRCO <sub>2</sub> .....	64
<b>8. Conclusiones</b> .....	<b>73</b>
<b>9. Referencias</b> .....	<b>74</b>

# 1. Resumen

La reacción de reducción de  $\text{CO}_2$  (RRCO<sub>2</sub>) representa una posible herramienta para lidiar con los problemas relacionados con las altas concentraciones de este gas en la atmósfera, pero antes de poder implementar esta reacción como un proceso a gran escala, se deben resolver problemas relacionados con la cinética de la RRCO<sub>2</sub>. Para ello se han desarrollado distintos catalizadores, y entre ellos, los materiales de carbono dopado con nitrógeno y metales de transición (abreviados como M-N-C o MNC) representan una alternativa atractiva para emplearse como electrocatalizadores para la RRCO<sub>2</sub>. No obstante, estos materiales sólidos resultan ser bastante complejos, debido a la diversidad de funcionalidades presentes en ellos, y dilucidar los factores composicionales y morfológicos que influyen en su desempeño se vuelve crucial para poder emplear estos materiales en aplicaciones de gran escala, en un futuro.

En el presente trabajo se realizó la síntesis de una familia de cinco materiales de carbono dopado con nitrógeno y hierro (FeNC), cuya temperatura de síntesis fue modificada, variándola desde 750 °C hasta 1050 °C. Dichos materiales fueron caracterizados mediante técnicas que nos permitieron conocer la composición y aspectos morfológicos de cada material. Además, el desempeño catalítico de cada uno de los materiales hacia la RRCO<sub>2</sub> fue evaluado mediante voltamperometrías cíclicas, para la actividad de los catalizadores, y mediante el análisis de productos de electrólisis para su selectividad.

En este trabajo se encuentra una marcada influencia de la temperatura de síntesis sobre la composición y estructura de los catalizadores FeNC. Por un lado, se observa que el área electroactiva disminuye al aumentar la temperatura, mientras que la concentración de los nitrógenos piridínicos disminuyen a la vez que la de los grafiticos y la de los Fe-N<sub>x</sub> aumentan. Esto tiene marcadas repercusiones en el desempeño catalítico de estos materiales. El catalizador tratado a una menor temperatura es el más activo debido a su mayor área electroquímicamente activa; sin embargo, la mayor concentración de Fe-N<sub>x</sub> en el

catalizador tratado a 1050 °C resulta en una mayor selectividad hacia el proceso de interés (RRCO<sub>2</sub>).

Estos resultados evidencian la complejidad de estos catalizadores, ya que su desempeño catalítico depende de varios factores estructurales. En particular, observamos la importancia de los Fe-N<sub>x</sub> para que el proceso sea selectivo y demostramos que las altas temperaturas de síntesis facilitan la incorporación de dichos sitios al material.

**PALABRAS CLAVE: Electrocatalisis, Electro-reducción de CO<sub>2</sub>, FeNC, Carbono dopado, Catalizadores con elementos abundantes.**

## 2. Introducción

La bonanza que suele acompañar al progreso cultural y tecnológico no llega sola, sino que viene acompañada de un gran aumento demográfico, y éste, a su vez, deriva en un aumento de la demanda energética por parte de nuestra especie. La Agencia Internacional de Energía (IEA, por sus siglas en inglés) estimó el consumo energético mundial en el año 2015 en 13,790 Mtoe (toe = *tonne of oil equivalent*), es decir, 160,377 TWh. El 82% de esta energía consumida se produjo a partir de fuentes no renovables: el 32% provino de petróleo, 28% de carbón y un 22% de gas natural.<sup>[1]</sup> La IEA advierte que de seguir las tendencias actuales respecto a las fuentes de energía, podrían comprometerse en un futuro la sustentabilidad y seguridad energética de muchas regiones, pues se cree que las reservas de petróleo y gas natural serán insuficientes para satisfacer plenamente el consumo energético mundial que para el 2050 será, según se estima, el doble que el actual.<sup>[2]</sup>

Pero la inseguridad energética no es el único mal que azota y azotará a nuestras sociedades en el mediano y largo plazo, sino que existe otro problema relacionado, también, con nuestras necesidades energéticas y que pone en peligro la integridad del medio ambiente: el calentamiento global.

De acuerdo con un análisis realizado por el Instituto Goddard para Estudios Espaciales de la NASA, desde el año 1880 la temperatura promedio de nuestro planeta ha aumentado 1.07 °C, y aproximadamente dos terceras partes de este ascenso térmico han ocurrido tan solo después del año 1975, a una tasa de 0.15-0.2 °C por década.<sup>[3,4]</sup> Una de las principales causas de este pronunciado aumento de temperatura es el efecto invernadero, que se debe, principalmente, a que algunos gases presentes en la atmósfera (llamados gases de efecto invernadero, GEI) como el dióxido de carbono, el metano y el óxido nitroso (N<sub>2</sub>O) absorben la radiación reflejada por la superficie terrestre, manteniendo al planeta con una temperatura estable y mayor a la que tendría la Tierra si careciera de atmósfera.

El efecto invernadero es algo normal y necesario para sustentar la vida en nuestro planeta, sin embargo, el *Earth System Research Laboratory* de la NOAA revela que las concentraciones de los gases de efecto invernadero en la atmósfera van a la alza desde inicios del siglo XIX. Se ha observado un aumento más acelerado a partir del año 1950 (que correlaciona con el acentuado aumento de la temperatura global reportado por la NASA), llegando a concentraciones de 406 ppm de CO<sub>2</sub>, 1745 ppb de metano y 314 ppb de N<sub>2</sub>O en 2017, concentraciones de cerca de 200 unidades mayores que las reportadas en 1980. Este notable incremento es provocado por diversas actividades humanas, y más específicamente, por la quema de combustibles fósiles para la obtención de energía eléctrica y para el transporte, en el caso del CO<sub>2</sub>.<sup>[1,5]</sup>

Este acentuado cambio climático y la venidera inseguridad energética tienen como raíz en común la dependencia de nuestra tecnología hacia los combustibles fósiles (no renovables) para la producción de energía eléctrica, el transporte y la industria. Por ello se perfila como principal solución la implementación de fuentes de energía alternativas que sean renovables y neutras respecto a sus emisiones de gases de efecto invernadero. Aunque las fuentes alternativas de energía se han estudiado desde la segunda mitad del siglo XX, estas han tomado mayor presencia en el abastecimiento de energía de nuestras sociedades. De acuerdo con la *International Renewable Energy Agency* (IRENA), en 2015 se produjeron a nivel mundial 5,537 TWh mediante energías renovables que generan menores cantidades de CO<sub>2</sub> (principalmente energía hidroeléctrica, eólica y solar), una cifra superior a las de años anteriores.<sup>[6]</sup>

Pese a las bondades que ofrecen, las energías renovables todavía presentan ciertos inconvenientes. Por ejemplo, la dependencia que tiene la capacidad de producción energética con las condiciones climáticas, que no pueden ser controladas ni predichas con total exactitud. Esta dependencia tiene como consecuencia que la generación de energía fluctúe, creando temporadas en las que se desperdicie energía por sobreproducción, y otras en las que la producción no sea suficiente para satisfacer la demanda.<sup>[7]</sup> Sin embargo, existen algunos

procesos de electrosíntesis bien conocidos que ya son empleados para producir sustancias a nivel industrial y que podrían aprovechar los excedentes de electricidad de las energías renovables, por ejemplo la producción de  $\text{Cl}_2$ . Los procesos electroquímicos tienen importantes ventajas respecto a los métodos habituales de síntesis en la industria química, como el hecho de que no son necesarias elevadas presiones ni altas temperaturas, lo que los convierte en procesos, en general, más seguros y baratos.

Es por ello que hay un creciente interés en realizar diversos procesos mediante la electroquímica, entre ellos la reacción de reducción de  $\text{CO}_2$  (abreviada comúnmente como RRCO<sub>2</sub>). Dicha reacción es relevante, pues no solo permitiría emplear esta reacción como un proceso acoplado a alguna de las energías renovables, sino que además permitiría reducir la concentración de  $\text{CO}_2$  en la atmósfera, atenuando nuestro impacto en el cambio climático, a la vez que el dióxido de carbono es valorizado al transformarlo en productos de interés para la industria.

Para lograr la plena implementación de estas reacciones en la vida cotidiana de nuestras sociedades primero deben superarse ciertos desafíos. El primero de ellos es la cinética de las reacciones electroquímicas que, en general, suelen ser muy lentas. Este problema puede resolverse con el diseño de un electrocatalizador apropiado para la reacción de interés, lo que nos lleva a un segundo desafío, que es lograr obtener un catalizador lo suficientemente activo y selectivo para acelerar la reacción del sustrato de interés, y que también sea selectivo en el producto que genera. Es por esto que el estudio y diseño de materiales capaces de catalizar reacciones electroquímicas con eficacia se convierte en una de las bases para un cambio en el paradigma energético de la humanidad.

Entre los catalizadores que se han desarrollado para las diferentes reacciones electroquímicas, los materiales de carbono dopados con nitrógeno y metales de transición (MNC) son de particular interés debido a que han demostrado ser activos para la RRCO<sub>2</sub>. Además, este tipo de electrocatalizadores se componen

de elementos abundantes en nuestro planeta, lo que los hace baratos, en comparación con otras opciones ya existentes (como las nanoestructuras de oro o plata). No obstante, al tratarse de catalizadores relativamente nuevos, y en los que coexisten diferentes funcionalidades de nitrógeno, aún quedan bastantes cuestiones sin responder respecto a ellos, como lo son la naturaleza del sitio activo del catalizador o la influencia de la composición del catalizador en su desempeño catalítico. Para contribuir a tener un mejor entendimiento sobre los MNC, este trabajo se centra en encontrar las correlaciones que tiene la composición de los FeNCs con su desempeño catalítico (actividad y selectividad) para la reducción electroquímica de CO<sub>2</sub>. Para ello sintetizamos 5 catalizadores a partir de anilina, FeCl<sub>3</sub> y carbón Ketjen, variando la temperatura del tratamiento térmico. Dichos catalizadores fueron caracterizados mediante XPS, TEM, BET y DRX. Posteriormente se realizaron pruebas electrocatalíticas preliminares por medio de voltamperometría cíclica en presencia y en ausencia de CO<sub>2</sub>. Finalmente, se realizaron experimentos de cuantificación de productos de reacción en la Technische Universität Berlin.

### **3. Hipótesis**

La temperatura a la cual es tratado el material durante su síntesis tendrá repercusiones importantes en la composición y morfología del catalizador, que consecuentemente afectarán la selectividad y actividad del catalizador hacia la reacción de reducción de dióxido de carbono.

## 4. Objetivos

Como objetivo general se tiene dilucidar el efecto que tiene la temperatura de síntesis de los catalizadores de carbono dopados con nitrógeno y hierro (FeNC) en su composición y su estructura, así como las consecuencias de esta en su desempeño para catalizar la reacción de reducción de CO<sub>2</sub>, para lo cual es necesario lograr los siguientes objetivos particulares:

- Sintetizar y caracterizar catalizadores tipo FeNC, con tratamientos térmicos a diferentes temperaturas: 750, 825, 900, 975 y 1050 °C.
- Determinar el efecto que tiene la temperatura de síntesis en la composición y estructura del catalizador FeNC resultante.
- Evaluar la actividad y selectividad de cada uno de estos catalizadores para la reducción electroquímica de CO<sub>2</sub>.

## 5. Antecedentes

### 5.1. Generalidades de la reacción de reducción de CO<sub>2</sub> (RRCO<sub>2</sub>)

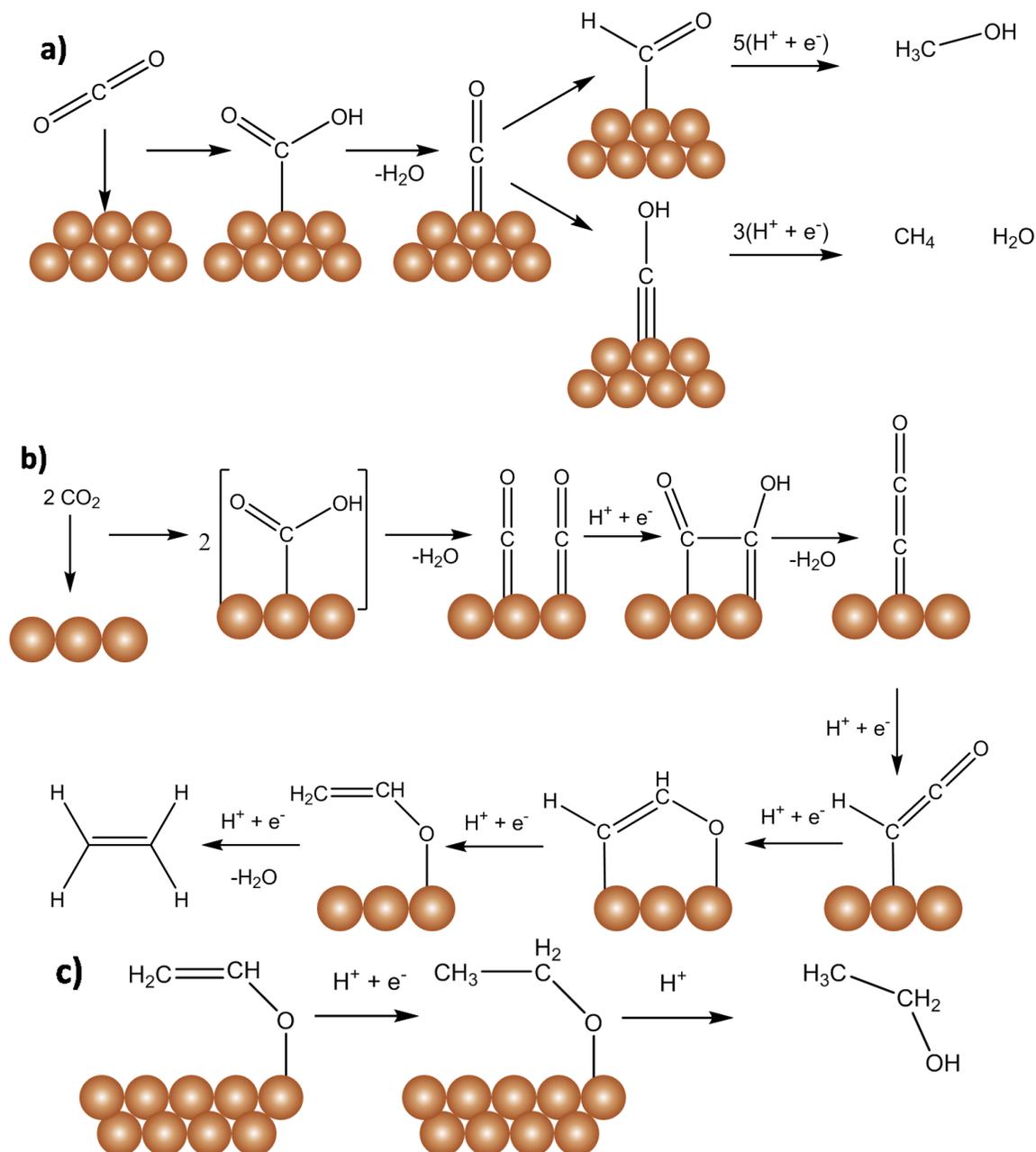
Las concentraciones de CO<sub>2</sub> en nuestra atmósfera han ido en peligroso aumento durante las últimas décadas debido a nuestra dependencia por la quema de combustibles fósiles. No obstante, es posible aprovechar este gas de invernadero empleándolo directamente, o bien, transformándolo en diferentes sustancias químicas de interés.

**Tabla 5.1.** Potenciales de reducción estándar para diferentes semireacciones de reducción electroquímica de CO<sub>2</sub> en solución acuosa en condiciones estándar.<sup>[8]</sup>

Semireacciones de reducción	E° (V vs SHE) en condiciones estándar
$\text{CO}_{2(g)} + 2e^- + 2\text{H}_{(ac)}^+ \rightleftharpoons \text{CO}_{(g)} + \text{H}_2\text{O}_{(l)}$	-0.106
$\text{CO}_{2(g)} + 2e^- + 2\text{H}_{(ac)}^+ \rightleftharpoons \text{HCOOH}_{(l)}$	-0.250
$\text{CO}_{2(g)} + 4e^- + 4\text{H}_{(ac)}^+ \rightleftharpoons \text{CH}_2\text{O}_{(l)} + 4\text{OH}_{(ac)}^-$	-0.898
$\text{CO}_{2(g)} + 6e^- + 6\text{H}_{(ac)}^+ \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH}_{(l)} + \text{H}_2\text{O}_{(l)}$	0.016
$\text{CO}_{2(g)} + 8e^- + 8\text{H}_{(ac)}^+ \rightleftharpoons \text{CH}_4(g) + \text{H}_2\text{O}_{(l)}$	0.169
$2\text{CO}_{2(g)} + 12e^- + 12\text{H}_{(ac)}^+ \rightleftharpoons \text{CH}_2\text{CH}_2(g) + 4\text{H}_2\text{O}_{(l)}$	0.064

Este gas puede ser transformado, mediante la reacción de reducción de CO<sub>2</sub> (RRCO<sub>2</sub>), en diferentes productos químicos relevantes para la industria. En la *tabla 5.1* se muestran los potenciales estándar de reducción del CO<sub>2</sub> para obtener diferentes productos.<sup>[8]</sup> Los potenciales estándar son relativamente bajos, lo que

implicaría que el proceso requiere pequeñas cantidades de energía para llevarse a cabo. No obstante, hay diferentes factores sobre la reducción de  $\text{CO}_2$  que no pueden verse simplemente con la inspección de los potenciales estándar, y que son determinantes a la hora de buscar implementar el proceso a gran escala.



**Figura 5.1.** Mecanismo de la reducción de  $\text{CO}_2$  sobre un electrodo de  $\text{Cu}$  metálico para obtener a) metano y metanol, b) etileno y c) etanol. Propuesto por Kortlever y colaboradores <sup>[9]</sup>

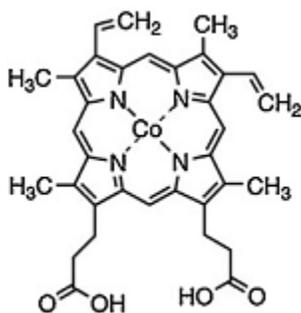
La cinética de la reacción y la estabilización de los intermediarios formados durante la misma son factores bastante importantes a tomar en cuenta, pues son el origen de pérdidas energéticas y bajas en la selectividad del proceso, respectivamente. Estos problemas pueden resolverse mediante el diseño de un catalizador adecuado.

Se han investigado diversos materiales para ser empleados como catalizadores para la reducción del  $\text{CO}_2$ , entre ellos sólidos nanoestructurados, catalizadores moleculares, etc., cada uno con sus particularidades. Entre los metales que han sido empleados como electrocatalizadores para la RRCO<sub>2</sub> se encuentran principalmente la plata, el oro y el cobre. El oro y la plata presentan una gran selectividad hacia la reducción de  $\text{CO}_2$  a CO por sobre la reacción de evolución de hidrógeno (REH, la reacción en competencia), la cual depende bastante de la morfología de los catalizadores de estos metales. Esta alta selectividad se debe a que el CO se une muy débilmente a estos elementos, lo que favorece la desorción del monóxido de carbono de la superficie metálica, e impide que este sufra transferencias electrónicas posteriores que le transformen a otros productos de reducción.<sup>[9]</sup>

Por otro lado, el CO tiene una mayor energía de unión sobre el cobre, por lo que sobre este metal es posible reducir el  $\text{CO}_2$  a diferentes productos, principalmente formiato, metano y etileno, además del CO. La formación de etileno es posible debido a que la superficie de cobre provee sitios catalíticos adyacentes para la RRCO<sub>2</sub>, permitiendo el acoplamiento de moléculas de  $\text{CO}_2$  contiguas. En la *figura 5.1* se muestran un mecanismo de reacción, propuesto por Ruud Kortlever y colaboradores,<sup>[9]</sup> donde se muestran la serie de pasos que permiten la formación de estos productos.

Las altas selectividades hacia CO del Au y Ag, así como la distribución de productos de reacción obtenidos empleando Cu, vuelven a estos metales opciones altamente atractivas para la catálisis de la RRCO<sub>2</sub>; sin embargo, los esfuerzos se enfocan en encontrar opciones más baratas que tengan un desempeño similar. Entre estas nuevas propuestas se encuentran diferentes catalizadores

moleculares que bien pueden estar presentes en la solución electrolítica, o inmovilizados en el cátodo. Un ejemplo relevante de este tipo de catalizadores son las porfirinas metaladas. En particular la protoporfirina IX metalada con cobalto, inmovilizada en el cátodo permite obtener CO, así como pequeñas cantidades de metano (figura 5.2).

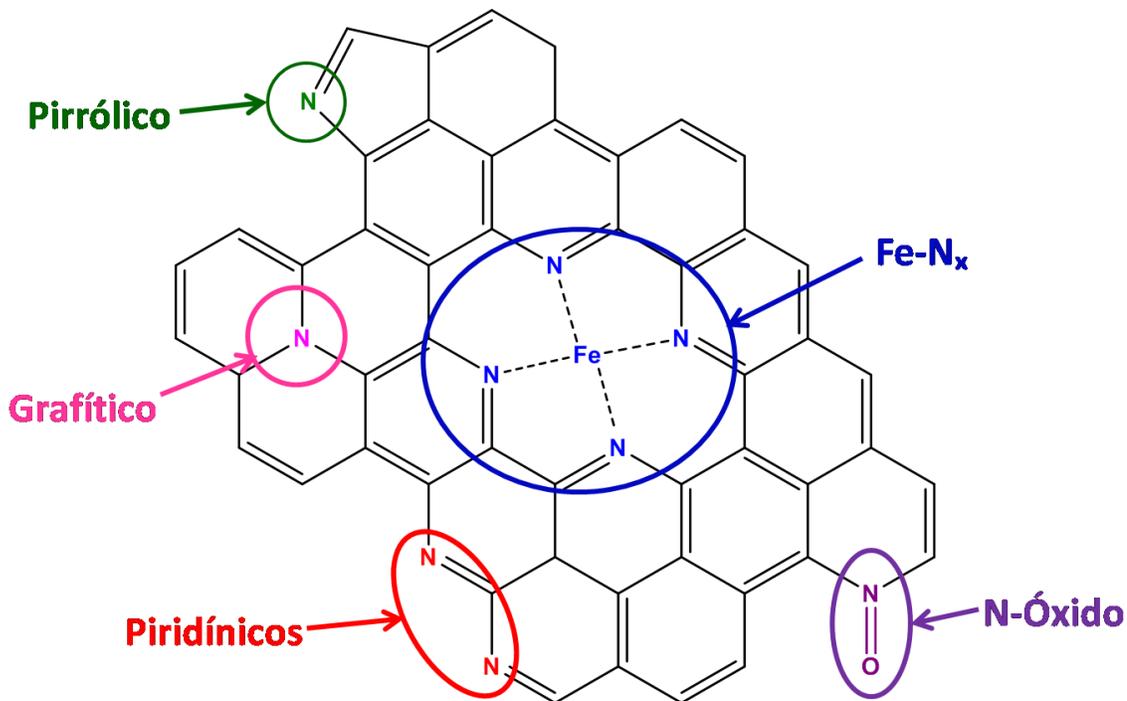


**Figura 5.2.** Protoporfirina de Co empleada para la RRCO<sub>2</sub>, reportada por Jing Shen y colaboradores <sup>[10]</sup>.

Entre los materiales estudiados para catalizar la RRCO<sub>2</sub> es importante destacar el desarrollo de otro tipo de catalizadores sólidos que también presentan bastantes cosas destacables en su desempeño catalítico: los catalizadores de carbono dopados con nitrógeno y metales de transición, abreviados comúnmente como MNC o M-N-C.

### 5.1.1. Electrocatalizadores tipo M-N-C

Los catalizadores de carbono dopados con nitrógeno y metales de transición (M-N-C) son un nuevo tipo de catalizadores sólidos que presentan un buen desempeño para catalizar la reducción de CO<sub>2</sub>, permitiendo principalmente la producción de CO sin muchas pérdidas de energía (bajos sobrepotenciales). Además, estos materiales han demostrado producir corrientes de reducción de hasta 223 mA/cm<sup>2</sup>.<sup>[11]</sup>

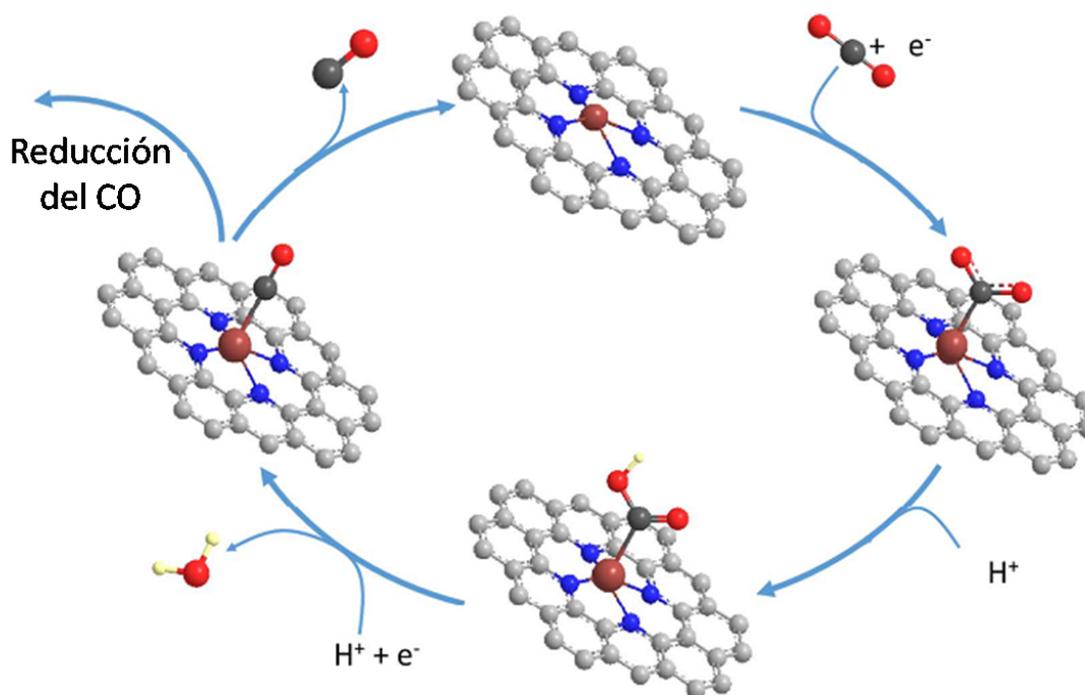


**Figura 5.3.** Funcionalidades de nitrógeno típicas encontradas en los materiales de carbono dopados con nitrógeno y hierro, FeNC.

El carbono en estos materiales se encuentra como una red gráfica amorfa, que les confiere buena conductividad eléctrica y los hace buenas opciones para emplearse en electrocatálisis. En general, en estos materiales el nitrógeno que dopa a la red de carbono está presente en forma de distintos grupos funcionales, siendo las principales los nitrógenos piridínicos, pirrónicos y gráficos, *figura 5.3*. Son, además, los átomos de nitrógeno, los que coordinan a los átomos metálicos, permitiendo la formación de los sitios metalados tipo porfirina,  $M-N_x$ , que son particularmente activos para la RRCO<sub>2</sub>.

Los materiales tipo MNC, y en particular el FeNC, estaban siendo estudiados en primer lugar como una alternativa de bajo costo a los catalizadores de Pt, empleados para acelerar la reacción de reducción de O<sub>2</sub> (RRO) en las celdas de combustible. No obstante, en años posteriores Tripkovic y colaboradores realizaron estudios teóricos sobre este tipo de materiales con la finalidad de explorar la viabilidad de emplear a los MNC para la RRCO<sub>2</sub>. Sus estudios

desvelaron que, de hecho, estos materiales deberían ser activos para la RRCO<sub>2</sub> y que, según el metal que esté coordinado al sitio porfirínico, sería posible reducir el CO hasta formar metanol o CH<sub>4</sub>.<sup>[12]</sup> Algunas de estas predicciones teóricas serían posteriormente corroboradas de manera experimental por Varela y colaboradores, quienes emplearon M-N-Cs derivados de polianilina (PANI) como catalizadores para la reducción electroquímica de CO<sub>2</sub>.<sup>[13]</sup> Este trabajo experimental arrojó como resultado que este tipo de catalizadores logran dar selectividades de casi el 80% hacia la producción de CO, tanto en presencia como en ausencia del centro metálico. La actividad de estos catalizadores, por otra parte, cambia considerablemente en presencia y ausencia del metal, siendo hasta ocho veces mayor cuando hay metal presente en el sólido, señalando la relevancia a nivel catalítico de los sitios tipo M-N<sub>x</sub>. En el citado trabajo, además, obtuvieron bajas cantidades de CH<sub>4</sub> al emplear Fe-N-C como catalizador, confirmando lo que los cálculos de Tripkovic habían predicho con anterioridad.



**Figura 5.4.** Ciclo catalítico propuesto para la RRCO<sub>2</sub> sobre un catalizador tipo MNC.<sup>[14]</sup>

Además de su buen desempeño catalizando esta reacción, otro punto a favor de estos catalizadores es que su síntesis es relativamente muy sencilla y en ella no se emplean más que precursores baratos. Es por ello que estos materiales de carbono dopado con nitrógeno y metales de transición se perfilaron rápidamente como una opción interesante para emplearse como catalizadores para la RRCO<sub>2</sub>.

## 5.2. Mediciones electroquímicas: Técnicas y equipos

### 5.2.1. Celda de tres electrodos

Una celda electroquímica es un dispositivo que permite aprovechar una reacción química para obtener una corriente eléctrica (celda galvánica), o bien, inducir una reacción química mediante la aplicación de energía eléctrica (celda electrolítica).<sup>[15]</sup>

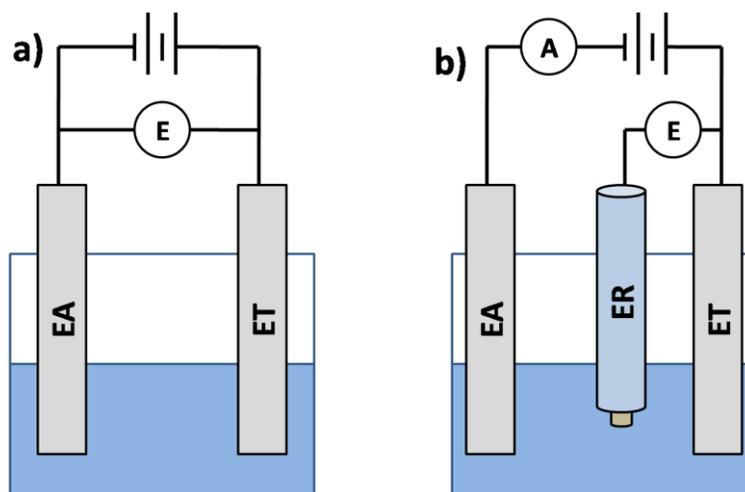
Las celdas electroquímicas están compuestas, generalmente, por dos superficies conductoras llamadas electrodos, sobre las cuales ocurren procesos de transferencia de carga eléctrica, que están en contacto con una disolución capaz de conducir la electricidad, conocida como solución electrolítica. Es sobre los electrodos donde ocurren las semi-reacciones redox (reducción u oxidación) y, según sea el caso, se le asigna un nombre particular al electrodo:

- Cátodo: donde ocurre la reducción  $M^{x+} + ne^{-} \rightleftharpoons M^{(x-n)}$
- Ánodo: donde ocurre la oxidación  $A^{y-} \rightleftharpoons ne^{-} + A^{(y+n)}$

Las celdas electroquímicas pueden adquirir diferentes configuraciones, según las funciones que desempeñen cada uno de los electrodos, las características de estos o la reacción química que se lleve a cabo, sin embargo, es conveniente centrar la discusión sobre dos configuraciones de particular utilidad

en los experimentos de voltamperometría y de electrólisis: la celda de dos y de tres electrodos.<sup>[16,17]</sup>

En la configuración de dos electrodos, mostrada en la *figura 5.5 a)*, la semirreacción y los procesos químicos de interés ocurren sobre uno de los dos electrodos, conocido como electrodo de trabajo (ET), mientras que el otro conductor, conocido como contraelectrodo o electrodo auxiliar (EA), permite que la segunda semirreacción redox se lleve a cabo. El contraelectrodo en esta configuración cumple con dos propósitos: completa el circuito de la celda, permitiendo el flujo de electrones, a la vez que mantiene constante el potencial aplicado. Sin embargo, resulta demasiado difícil mantener un potencial constante entre los dos electrodos si a la vez fluye corriente eléctrica por ambos, lo que tiene como consecuencia un bajo control en el potencial impuesto a la celda.



**Figura 5.5.** a) Arreglo de dos electrodos de una celda electroquímica, b) arreglo de tres electrodos de una celda electroquímica. EA=Electrodo auxiliar, ER=Electrodo de referencia, ET=Electrodo de trabajo.

Por ello, las tareas de mantener el potencial fijo en el electrodo de trabajo y de cerrar el circuito se distribuyen en dos electrodos distintos, generando así la configuración de tres electrodos, mostrada en la *figura 5.5 b)*. La configuración de tres electrodos está compuesta por un electrodo de trabajo (ET), un electrodo

auxiliar (EA) y un electrodo de referencia (ER). En esta configuración, el EA tiene la única función de permitir el flujo de la corriente necesaria para balancear la corriente observada en el ET, mientras que el electrodo de referencia es, ahora, quien cumple con la función de controlar y medir el potencial del electrodo de trabajo. Dado que la carga que fluye por el electrodo de referencia es prácticamente despreciable, las pérdidas por resistencia entre el ER y el ET son bastante pequeñas. Además, dado que el ER tiene un potencial electroquímico constante, el arreglo de tres electrodos permite tener un mejor control sobre el potencial aplicado al electrodo de trabajo.

## 5.2.2. Potenciostato

Un potenciostato es un equipo electrónico empleado para controlar el potencial entre dos electrodos en una celda electroquímica, permitiéndonos realizar una extensa variedad de experimentos y técnicas.<sup>[16]</sup>

Un potenciostato básico puede modelarse, de manera general, como un circuito electrónico compuesto de cuatro componentes principales: el electrómetro, el convertidor corriente-potencial, el amplificador y el generador de señales.<sup>[16,18]</sup>

La parte del circuito que conforma el electrómetro tiene la función de medir la diferencia de potencial entre el electrodo de trabajo y el de referencia. La señal de salida del electrómetro cumple con dos propósitos: es la señal de potencial que es medida y mostrada al usuario, y actúa como señal de retroalimentación dentro del potenciostato. Un electrómetro ideal posee impedancia infinita y corriente nula, sin embargo, en la realidad, existe un flujo pequeñísimo de corriente a través del electrodo de referencia que podría modificar su potencial, pero normalmente estas corrientes son despreciables.

El convertidor corriente-potencial, por otro lado, se encarga de medir la corriente en la celda electroquímica. La corriente de la celda pasa a por una resistencia de medición de corriente,  $R_m$ , produciendo un potencial eléctrico. Este

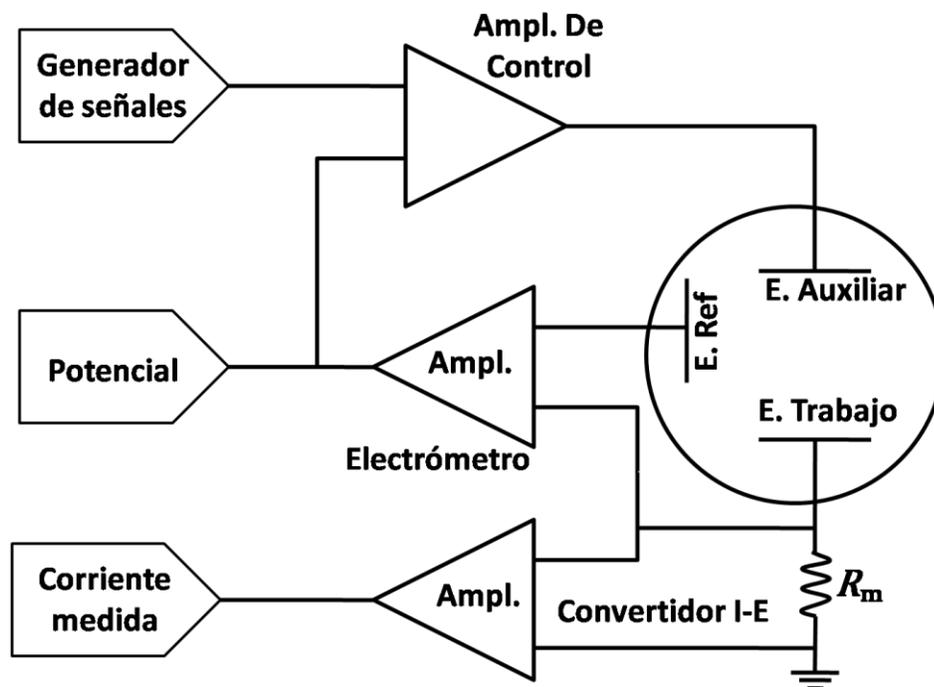
potencial es empleado por el equipo para realizar la determinación de la corriente en la celda.

En el transcurso de un experimento, la corriente en la celda electroquímica normalmente cambia varios órdenes de magnitud. Para solucionar este problema, los potencióstatos actuales incluyen varias resistencias de medición de corriente con diferentes rangos de amperaje. Un algoritmo de auto-rango I/E selecciona la  $R_m$  adecuada para determinar la corriente de la celda, según lo requiera el amperaje de esta.

El potencial es impuesto a la celda mediante el amplificador de control. Este dispositivo electrónico compara el potencial medido en la celda con el potencial que se desea imponer, y entonces envía una corriente eléctrica para promover que ambos potenciales, el que se quiere imponer y el de la celda, se igualen.

Por último, está el generador de señales, que es el encargado de generar las perturbaciones de potencial para nuestros experimentos. Es capaz de imponer un potencial constante, ondas sinusoidales, rampas de potencial, entre otras señales de salida. En los potencióstatos modernos, el circuito generador de señales es una fuente de potencial controlada por computadora.

En la *figura 5.6* se muestra una representación esquemática general de un potencióstato conectado a una celda de tres electrodos.



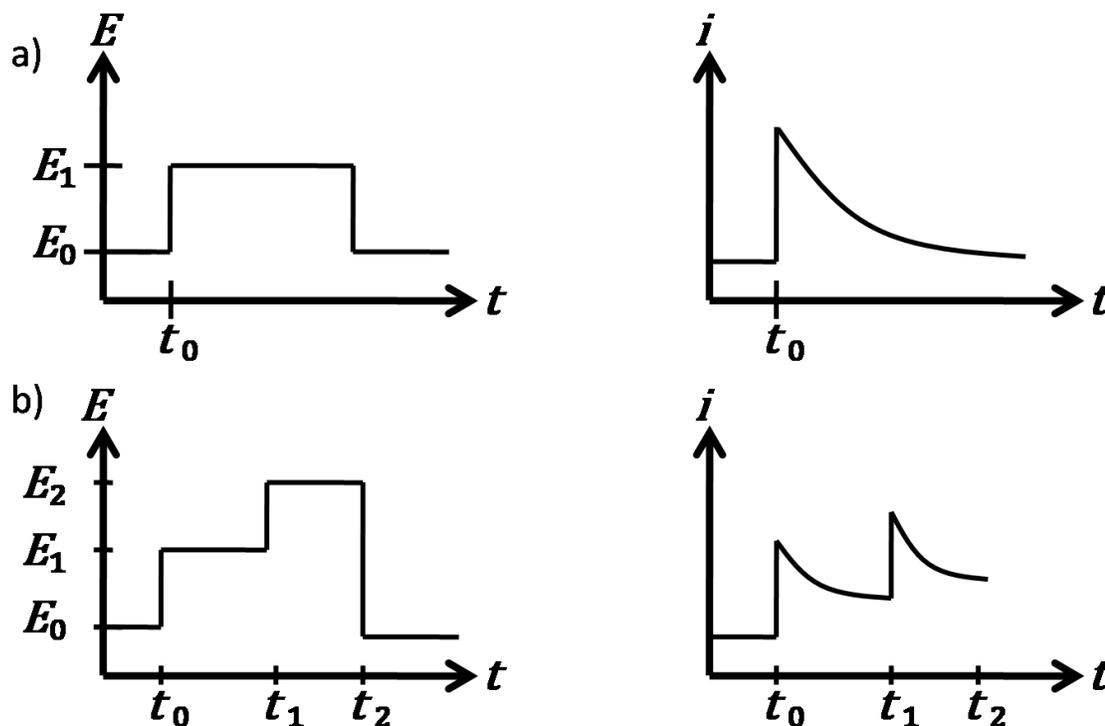
**Figura 5.6.** Representación esquemática simplificada de un potenciostato convencional, donde se muestran las partes principales de este.<sup>[18]</sup>

### 5.2.3. Cronoamperometría

La cronoamperometría es una de las distintas técnicas más usadas en los experimentos de electroquímica. Esta técnica nos permite monitorear la corriente que fluye por el electrodo de trabajo a un potencial fijo, permitiéndonos emplearla para experimentos de electrólisis, principalmente.

En esta técnica, el potencial del electrodo de trabajo es impuesto por el potenciostato durante todo el experimento, moviéndolo de un valor en el que la corriente es prácticamente nula,  $E_0$ , a otro donde las corrientes faradaica y capacitiva comienzan a manifestarse,  $E_1$ , y manteniéndolo en este último durante toda la determinación. Es entonces cuando la corriente es medida como función del tiempo durante todo el experimento.<sup>[16,17]</sup> No obstante, en los experimentos de cronoamperometría es posible realizar una perturbación multiescalonada del potencial fijando distintos potenciales cada determinado tiempo. En la *figura 5.7*

se muestran los perfiles de la variación de potencial como función del tiempo durante un experimento de cronoamperometría de uno y de varios escalones.



**Figura 5.7.** a) Potencial aplicado al electrodo de trabajo durante una cronoamperometría típica monoescalonada, junto con su respuesta cronoamperométrica. b) Potencial aplicado durante cronoamperometría con múltiples mesetas de potencial, con el respectivo cronoamperograma.

La corriente registrada durante un experimento de cronoamperometría está formada por dos contribuciones principales: la corriente faradaica, debida al flujo de electrones derivado de las reacciones electroquímicas ocurriendo sobre el electrodo, y la corriente capacitiva, producida por el acomodo del electrolito en la interfase electrodo-solución. Existen diferentes experimentos de cronoamperometría que pueden llevarse a cabo. En aquellos en los que la especie electroactiva tiene una concentración finita en la celda, tanto la corriente faradaica como la capacitiva decaen al transcurrir el tiempo del experimento, no

obstante, la corriente capacitiva decae mucho más rápidamente que la corriente faradaica, por lo que a tiempos largos, la corriente registrada será prácticamente corriente faradaica.

El comportamiento de la corriente faradaica registrada durante los experimentos de cronoamperometría es descrito por la ecuación de Cottrell:<sup>[16]</sup>

$$i_{\text{faradaica}} = \frac{nFAC_0\sqrt{D}}{\sqrt{\pi t}} \quad (\text{Ec. 5.1})$$

Donde  $n$  es el número de electrones intercambiados en la reacción redox,  $F$  es la constante de Faraday,  $A$  el área del electrodo en  $\text{cm}^2$ ,  $C_0$  es la concentración inicial del analito,  $D$  el coeficiente de difusión de las especies y  $t$  el tiempo. Por otro lado, la corriente capacitiva simplemente decae exponencialmente con el tiempo:

$$i_{\text{capc}} = i_0 e^{-kt} \quad (\text{Ec. 5.2})$$

Siendo  $i_0$  la corriente inicial y  $k$  un factor experimental.

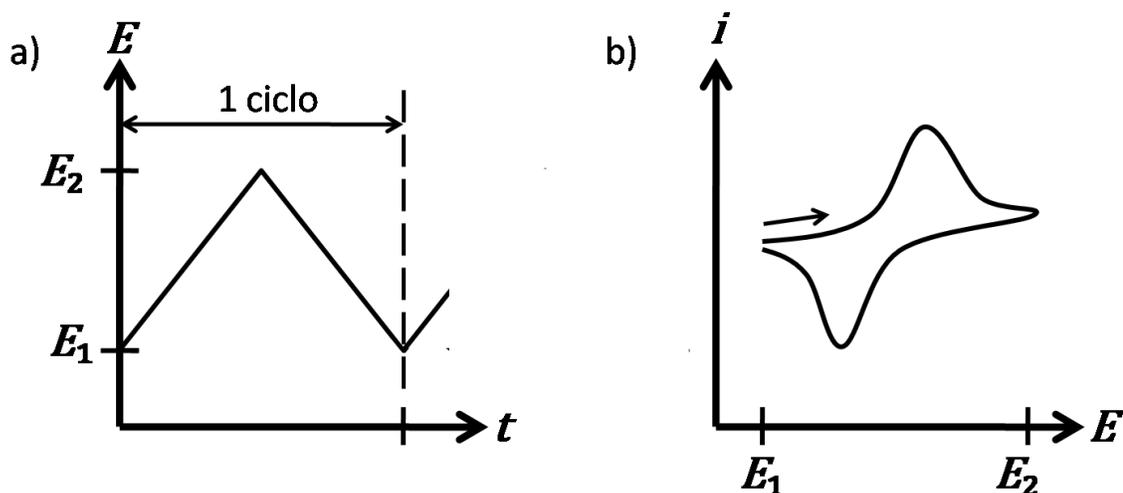
## 5.2.4. Voltamperometría cíclica (VC)

La voltamperometría cíclica es una técnica analítica muy popular y de bastante utilidad en electroquímica, pues es posible emplearla para diversos estudios sobre procesos redox, mecanismos de reacción o propiedades catalíticas, así como para la cuantificación de analitos.<sup>[19]</sup>

Típicamente los experimentos de voltamperometría son realizados empleando un potenciostato conectado a una celda de tres electrodos (electrodo de referencia, de trabajo y contraelectrodo). Mediante el potenciostato se aplica un barrido lineal de potencial al electrodo de trabajo, a la vez que se registra, para cada valor de potencial, la corriente que fluye a través del mismo. La adquisición

de estos pares de datos, corriente y potencial, permite la construcción de los voltamperogramas, que son curvas donde se grafica a la corriente que fluyó por del electrodo de trabajo como función del potencial aplicado a éste.

En el caso particular de la voltamperometría cíclica, el barrido de potencial se aplica en un intervalo de potenciales, digamos de  $E_1$  a  $E_2$ . El potencial es variado para ir de  $E_1$  a  $E_2$  a una velocidad constante, conocida como velocidad de barrido, y con unidades de V/s. Posteriormente el potencial es variado, a la misma velocidad de barrido pero en dirección opuesta, para ir de  $E_2$  a  $E_1$  dando origen a la perturbación cíclica  $E_1 \rightarrow E_2 \rightarrow E_1$ .<sup>[16,17]</sup> En la *figura 5.8.a)* se muestran los detalles de este tipo de perturbación electroquímica de manera gráfica.



**Figura 5.8.** a) Barrido lineal de potencial típico aplicado al electrodo de trabajo para realizar una voltamperometría cíclica. b) Ejemplo de voltamperograma cíclico donde pueden observarse los potenciales del barrido lineal.

La voltamperometría permite, por ejemplo, conocer la cinética de las reacciones redox que ocurren dentro de las celdas. Dado que estas reacciones redox consumen o producen electrones provenientes del electrodo de trabajo,

podemos conocer la velocidad a la que ocurren simplemente midiendo los flujos de corriente, pues para las reacciones de oxidación-reducción es cierto que:

$$I = \frac{dQ}{dt} = \frac{d}{dt}(nFN) = nF \frac{dN}{dt} \quad (\text{Ec. 5.3})$$

Siendo  $Q$  la carga que fluye por el electrodo de trabajo,  $n$  el número de electrones transferidos en la reacción redox,  $F$  la constante de Faraday,  $N$  la cantidad de sustancia que ha reaccionado y  $t$  el tiempo.<sup>[17]</sup> Además, la corriente también nos permite conocer fenómenos intrínsecos de la celda, como la migración de iones en la solución, o la formación de capacitores con estos mismos.

## 5.3. Técnicas de caracterización

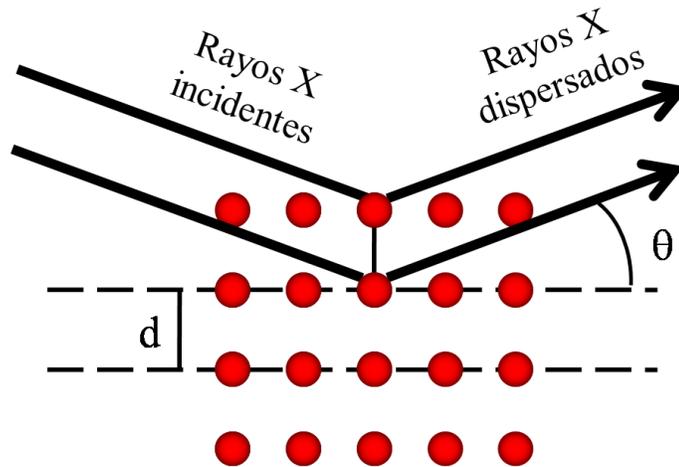
Durante el trabajo experimental de esta tesis, diversas técnicas físicas y fisicoquímicas fueron empleadas para dilucidar tanto aspectos estructurales como la composición de los materiales FeNC estudiados. Las técnicas empleadas son espectroscopía de electrones fotoemitidos por rayos X (XPS), difracción de rayos X, isothermas de adsorción y capacitancia de la doble capa eléctrica.

### 5.3.1. Difracción de rayos X

La difracción de rayos X, normalmente abreviado DRX, es una técnica muy común empleada para caracterizar materiales sólidos en general. Esta técnica es útil para identificar las diferentes fases cristalinas presentes dentro de un material sólido. Para poder realizar un análisis de DRX es necesario irradiar la muestra con fotones monocromáticos de rayos X.

Cuando los rayos X entran en contacto con la muestra ocurren diferentes procesos, debido a las colisiones de los fotones incidentes con la muestra. Uno de

ellos son las colisiones inelásticas entre los fotones y las nubes electrónicas de los átomos de la muestra, que pueden ocasionar un aumento en la temperatura de la muestra, o bien, inducir el fenómeno de fluorescencia, emitiendo radiaciones con una energía diferente a la de la fuente. También tienen lugar colisiones elásticas (sin pérdidas energéticas) entre los fotones de la radiación incidente y las nubes electrónicas. Estos fotones atraviesan la muestra sin sufrir alteraciones en su longitud de onda ( $\lambda$ ) y, por lo tanto, en su energía. No obstante, estas colisiones elásticas dispersan la radiación, generando haces coherentes formados por la suma de los rayos X que se encuentran en fase, debido a la interferencia constructiva (figura 5.9).

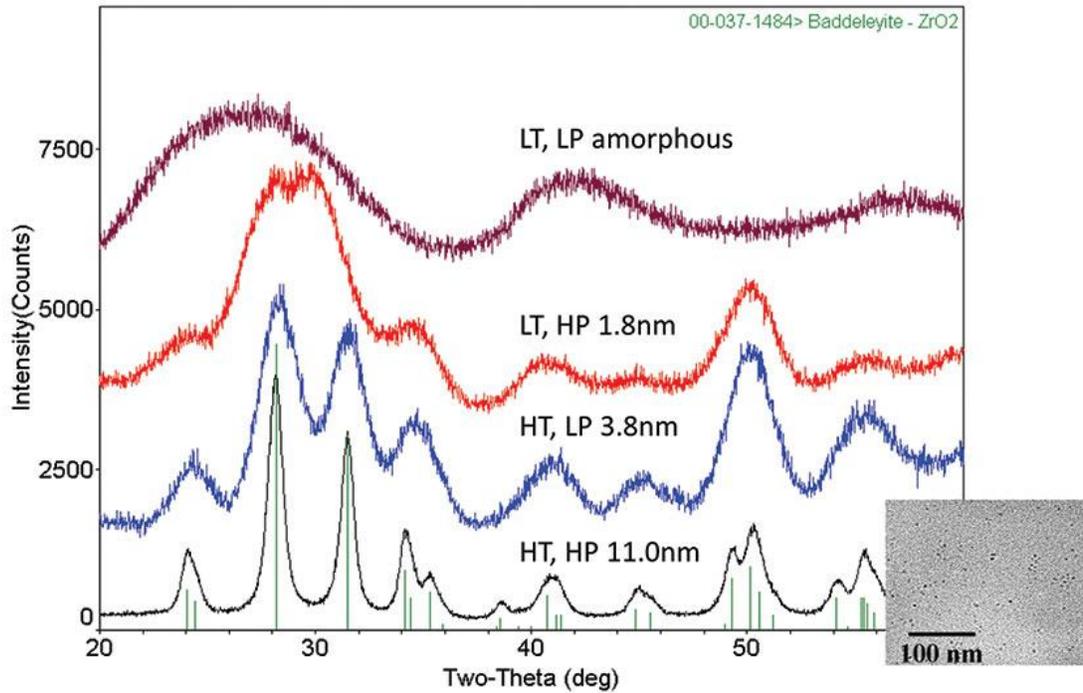


**Figura 5.9.** Fenómeno de difracción de rayos X en una especie cristalina.

La dirección en la que estos haces coherentes salen dispersados de la muestra está determinada por la ley de Bragg:<sup>[20]</sup>

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (\text{Ec. 5.4})$$

Donde  $n$  es un número entero conocido como coeficiente de reflexión,  $\lambda$  es la longitud de onda de los rayos X,  $d$  es la distancia entre dos planos del arreglo cristalino del sólido, y  $\theta$  el ángulo formado entre el haz refractado y la normal al plano de reflexión (figura 5.9).



**Figura 5.10.** Patrones de difracción de rayos X para  $ZrO_2$  sintetizado en un reactor Anton-Paar a diferentes condiciones de temperatura (HT=Alta temperatura, LT=baja temperatura) y presión (HP=alta presión, LP=baja presión). Las condiciones de reacción modifican el tamaño de partícula y la cristalinidad del sólido. En la esquina inferior derecha se muestra una imagen de TEM para la muestra HT-HP. <sup>[21]</sup>

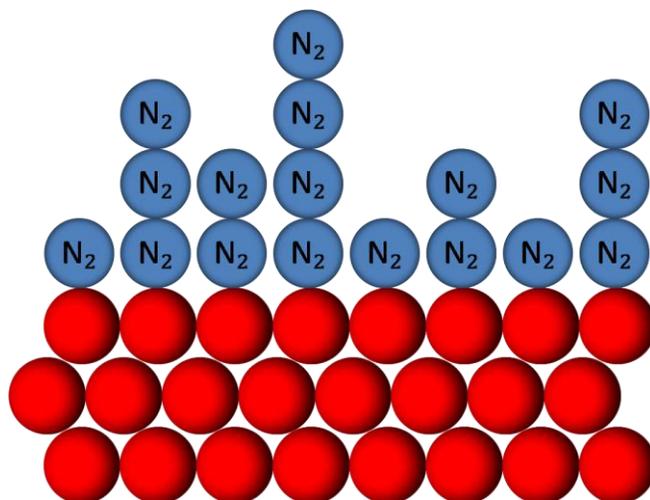
La radiación que se hace incidir sobre la muestra es dispersada en todas las direcciones por los átomos presentes en ella. No obstante, si se trata de un sólido cristalino en el que los átomos están arreglados de manera ordenada y repetitiva, solo los rayos X difractados en las direcciones que indica la ley de Bragg formarán un haz coherente, permitiéndonos adquirir el difractograma correspondiente con picos bastante bien definidos. Este fenómeno no ocurre en los sólidos amorfos, donde la ausencia de un arreglo espacial periódico de largo alcance no permite la formación de haces coherentes, ni favorece un ángulo de difracción sobre otro. Esto trae como consecuencia que no aparezcan picos sobresalientes en los patrones de XRD de estas sustancias amorfas. Como ejemplo de esto se muestra

la *figura 5.10*, donde aparece un difractograma de  $ZrO_2$  que, al ser sintetizado a diferentes condiciones, su cristalinidad cambia.<sup>[21]</sup>

### 5.3.2. Adsorción de gases

Un factor importante que hay que tener en cuenta a la hora de estudiar cualquier tipo de catalizador heterogéneo es el área superficial, que es el área real que tiene un cuerpo sólido, tomando en consideración todas las imperfecciones presentes en este (porosidades, montículos y demás irregularidades microscópicas). La manera más común de determinar este parámetro es mediante la adsorción de gases. Se define como adsorción al proceso mediante el cual cualquier especie química (átomo, ion o molécula sólida, líquida o gaseosa), conocida como adsorbato, queda atrapada en la superficie de un sólido. Así, como resultado, se obtiene una película de moléculas en la interfase del cuerpo sólido (o líquido). Existen dos tipos distintos de adsorción: la fisisorción y la quimisorción. La principal diferencia entre ambas adsorciones es que en la fisisorción el adsorbato conserva por completo su naturaleza química, mientras que en la quimisorción el adsorbato es transformado (forma un nuevo enlace) para poder adherirse a la superficie del sólido.<sup>[22]</sup> La *figura 5.11* ejemplifica una superficie con moléculas de  $N_2$  fisisorbidas.

La fisisorción, que es la empleada para las determinaciones de área superficial por adsorción de gases, ocurre debido a las interacciones intermoleculares. Por ello, el proceso de adsorción es inespecífico, es decir, las moléculas de gas se adsorben sobre todos los diferentes átomos o moléculas presentes en la superficie del sólido, sin discriminar entre ellos. A través de la fisisorción se forman, también, múltiples capas de adsorbato sobre la superficie.



**Figura 5.11.** Moléculas de nitrógeno adsorbidas sobre una superficie sólida, tomando los supuestos de la teoría BET.

Para conocer el área superficial se recurre a experimentos en los que se da seguimiento a la cantidad de moléculas adsorbidas en la superficie del sólido estudiado. Los experimentos más comunes implican la adsorción de  $N_2$  a temperaturas de 77 K. En estos experimentos se emplea un recipiente que contiene una cantidad inicial conocida de gas, a través de su presión. Se coloca en este recipiente la muestra sólida, produciéndose de manera espontánea la adsorción del gas empleado, produciendo una baja detectable en la presión inicial. Repitiendo el mismo experimento, pero a diferentes presiones iniciales y siempre a la misma temperatura, es posible producir una curva conocida como isoterma de adsorción, cuyos valores en las abscisas corresponden a la presión relativa en presencia del sólido ( $P/P_0$ ), y se contraponen con sus respectivos valores de cantidad de gas adsorbido.<sup>[20]</sup>

Existen diferentes teorías para modelar el fenómeno de adsorción. Una de las más populares, es la teoría BET (nombrada así en honor a sus desarrolladores S. Brunauer, P. Emmett y E. Teller). En esta teoría se asume que las moléculas de gas se comportan idealmente, que no hay interacciones adsorbato-adsorbato, que

se pueden formar diferentes capas de adsorbato y que todos los sitios son equivalentes. La ecuación que resulta de esta teoría es:

$$\frac{1}{v(P_0/P - 1)} = \frac{c - 1}{v_{\text{mon}} c} \left( \frac{P}{P_0} \right) + \frac{1}{v_{\text{mon}} c} \quad (\text{Ec. 5.5})$$

Donde  $P$  es la presión de equilibrio una vez ocurrida la adsorción,  $P_0$  la presión inicial,  $v$  es la cantidad de gas adsorbida (normalmente expresado en unidades de volumen),  $v_{\text{mon}}$  es la cantidad de gas adsorbido en la primera capa, y  $c$  es la constante de BET, relacionada con las entalpías de adsorción de cada capa de gas. Los parámetros  $v_{\text{mon}}$  y  $c$  pueden ser obtenidos analizando por método de mínimos cuadrados los valores experimentales de  $P/P_0$  y  $v$ . El área superficial total puede ser determinada mediante los parámetros de la ecuación 5.5, empleando la siguiente ecuación:

$$A_{\text{TOT}} = \frac{v_{\text{mon}} N_A s}{V} \quad (\text{Ec. 5.6})$$

Donde  $N_A$  es el número de Avogadro,  $s$  es el área específica que ocupa cada molécula de adsorbato, y  $V$  el volumen molar del gas adsorbido. A su vez es posible obtener el área superficial específica, que es más ilustrativa para fines comparativos, simplemente dividiendo el área superficial total entre la masa de sólido analizada:

$$A_{\text{esp}} = \frac{A_{\text{TOT}}}{m_{\text{sólido}}} \quad (\text{Ec. 5.7})$$

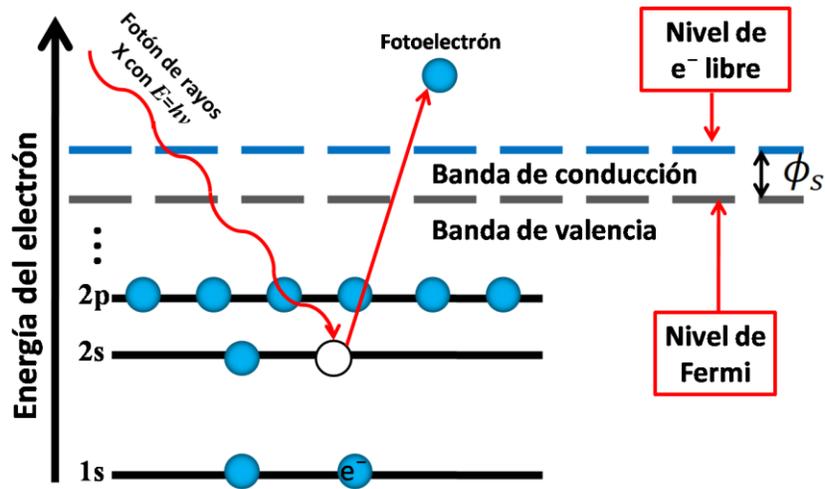
### **5.3.3. Espectroscopía de fotoelectrones generados por rayos X (XPS)**

Para lograr efectuar un análisis de XPS se debe incidir sobre la muestra radiación electromagnética, rayos X monoenergéticos, liberando electrones cuyas

energías dependerán de la naturaleza del átomo al que pertenecían. Este fenómeno se esquematiza en la *figura 5.12*. Normalmente se emplean lámparas de Mg o de Al como fuentes de rayos X, cuyos fotones tienen una penetrancia en la muestra de entre 1 y 10  $\mu\text{m}$ . Estos fotones interactúan con los átomos en la muestra, induciendo la emisión de electrones debido al efecto fotoeléctrico. La energía cinética ( $E_K$ ) de estos fotoelectrones emitidos obedece la siguiente ecuación:

$$E_K = h\nu - BE - \phi_S \quad (\text{Ec. 5.8})$$

Donde  $h\nu$  es la energía del fotón incidente,  $BE$  es la energía de unión (*binding energy*) del electrón con el orbital atómico del que proviene, y  $\phi_S$  es la función trabajo, un valor experimental particular para el equipo que puede obtenerse experimentalmente.<sup>[20,23]</sup>



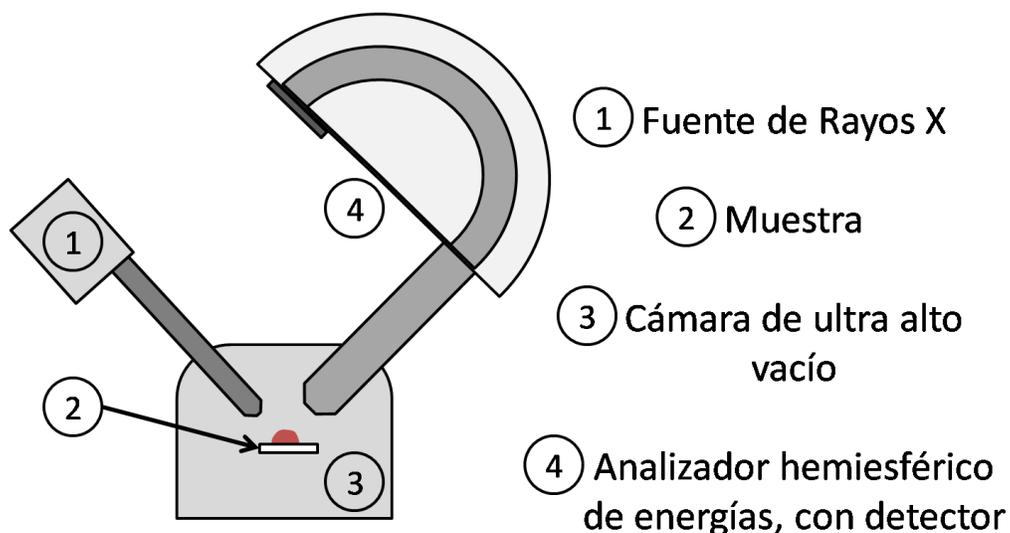
**Figura 5.12.** Efecto de emisión de electrones involucrado en los experimentos de XPS. Un fotón incidente provoca la expulsión de un electrón de las órbitas atómicas.

Cada elemento químico posee un conjunto particular de energías de unión características, por lo que la XPS puede emplearse para determinar la composición elemental de la superficie de algún material. No obstante, pueden existir pequeñas variaciones en las energías de unión de cada orbital de los

diferentes elementos químicos debido al entorno químico de la especie, ya sea el estado de oxidación o los átomos a los cuales se encuentra enlazado. Esto nos permite identificar los elementos químicos en la superficie de nuestra muestra, junto con sus estados de oxidación, o bien, el tipo de funcionalidades en las que se encuentra presente.

Si bien, los fotones de rayos X empleados para esta técnica penetran hasta  $10 \mu\text{m}$  dentro de la muestra, los electrones foto-emitidos, interactúan con los átomos de la muestra, perdiendo energía cinética, por lo que sólo recorren unas cuantas decenas de angstroms ( $\text{\AA}$ ) dentro del sólido, reabsorbiéndose en la muestra. Es por eso que, aunque la ionización ocurra hasta  $10 \mu\text{m}$  de profundidad en la muestra, solo se detectan los electrones procedentes de los  $\approx 100 \text{\AA}$  más próximos a la superficie del sólido, pues son los que logran salir con la energía suficiente para llegar al detector. <sup>[23]</sup>

Con el propósito de garantizar que los electrones emitidos que logran abandonar al sólido no sufran interacciones ulteriores, los experimentos de XPS se realizan en condiciones de ultra alto vacío, es decir, a presiones de alrededor de  $10^{-10}$  Torr. Así se logra evitar que el aire reabsorba los electrones emitidos, o reduzca sus energías mediante colisiones inelásticas, alterando la medición.



**Figura 5.13.** Diagrama general de un equipo de XPS.

Un diagrama genérico de un equipo de XPS aparece en la *figura 5.13*, mostrando sus componentes principales.

Otra característica del XPS de bastante utilidad es el análisis cuantitativo. Esta técnica permite analizar la composición elemental de la superficie del material de manera cuantitativa empleando el área bajo las señales que aparecen en los espectros. La intensidad de las señales en los espectros de fotoelectrones generados por rayos X obedece la siguiente ecuación:

$$I = nf\sigma\theta y\lambda AT \quad (\text{Ec. 5.9})$$

Donde  $n$  es el número de átomos por  $\text{cm}^3$  que producen la señal;  $f$  el flujo de fotones en el rayo X  $\left[\frac{\text{fotones}}{\text{cm}^2 \cdot \text{s}}\right]$ ;  $\sigma$  es la sección transversal efectiva del orbital atómico del que proviene el fotoelectrón [ $\text{cm}^2$ ];  $\theta$  e  $y$  son factores de eficiencia respecto al ángulo del rayo X incidente y a la formación de fotoelectrones, respectivamente;  $\lambda$  es la longitud del camino libre del electrón a través de la muestra;  $A$  el área de la muestra y  $T$  la eficiencia del detector. Una vez se despeja  $n$  de la ecuación anterior, los demás parámetros pueden agruparse en un factor de sensibilidad,  $S$ , que puede ser determinado experimentalmente en el equipo empleando estándares:

$$n = \frac{I}{f\sigma\theta y\lambda AT} = \frac{I}{S} \quad (\text{Ec. 5.10})$$

Dado que podemos conocer la cantidad de cada uno de los elementos presentes en la superficie de nuestra muestra a partir del área bajo la curva,  $I$ , podemos conocer la concentración de algún elemento  $x$ ,  $C_x$ , de la siguiente forma:

$$C_x = \frac{n_x}{\sum_i n_i} = \frac{I_x/S_x}{\sum_i I_i/S_i} \quad (\text{Ec. 5.11})$$

La ecuación 5.11 permite, también, conocer las concentraciones de las diferentes funcionalidades en las que pueda estar presente un átomo, o bien, las

concentraciones del elemento, discriminando entre sus diferentes estados de oxidación.<sup>[23]</sup>

### **5.3.4. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)**

La microscopía electrónica de transmisión, TEM por sus siglas en inglés, es una técnica de microscopía que permite obtener, empleando un haz de electrones, imágenes a muy buena resolución de objetos de escala nanométrica. Cosa imposible de lograr mediante microscopios ópticos convencionales.

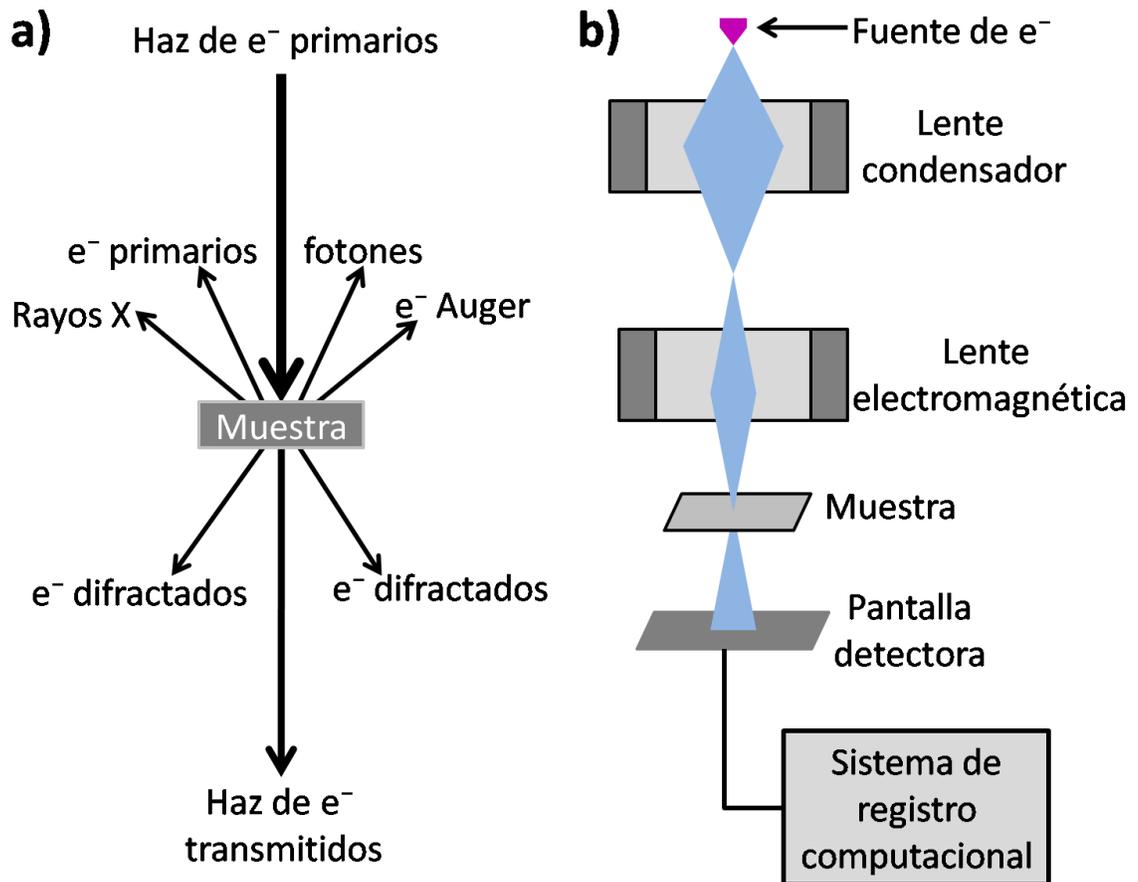
La resolución que es posible obtener con un microscopio óptico está condicionada, entre otras cosas, por la longitud de onda ( $\lambda$ ) de los fotones empleados para sondear la muestra. Esta resolución puede mejorarse considerablemente si, en vez de fotones, se utilizan electrones, cuya longitud de onda está descrita por la ecuación de de Broglie.<sup>[15]</sup>

$$\lambda_{e^-} = \frac{h}{m_{e^-} v} \quad (\text{Ec. 5.12})$$

Siendo  $h$  la constante de Planck,  $m_{e^-}$  la masa del electrón y  $v$  la velocidad del mismo. Un electrón acelerado por un potencial de 300 kV, por ejemplo, tendría una longitud de onda de aproximadamente 0.002 nm, que es bastante menor a las longitudes de onda de los fotones de luz visible, que van de los 400 a los 700 nm.

Para que el microscopio electrónico de transmisión pueda generar una imagen, primero un haz de electrones debe ser acelerado mediante una diferencia de potencial eléctrico. La fuente de electrones en los microscopios de transmisión suele ser un filamento delgado de tungsteno o un cristal de LaB<sub>6</sub>. Estos electrones emitidos son acelerados mediante una diferencia de potencial eléctrico, y se hacen

pasar a través de lentes electromagnéticas, que se encargan de enfocar el haz y de moverlo sobre la superficie de la muestra.



**Figura 5.14.** a) Esquema general de las interacciones de un haz de electrones con una muestra sólida. b) Esquema general de un microscopio electrónico de transmisión.

Una vez que el haz de electrones interactúa con la muestra pueden ocurrir varios fenómenos: los electrones pueden ser retrodispersados por colisiones elásticas con la muestra, pueden interactuar con los electrones de las orbitas de los átomos produciendo electrones secundarios, electrones Auger y rayos X, pueden ser difractados por los átomos en la muestra, o bien pueden atravesar la

muestra, generando un haz de electrones transmitidos. La intensidad del rayo de electrones transmitidos depende tanto de la rugosidad y espesor como de la densidad de la muestra, lo que nos permite extraer información valiosa sobre su morfología. Son estos rayos de electrones transmitidos los que se emplean para generar la imagen de TEM. Una vez que el haz atraviesa la muestra, los electrones transmitidos son detectados por una pantalla fluorescente, que junto con el sistema computacional de registro, generan la imagen ampliada.<sup>[20]</sup> En la *figura 5.14* se muestra un esquema simplificado del microscopio electrónico de transmisión.

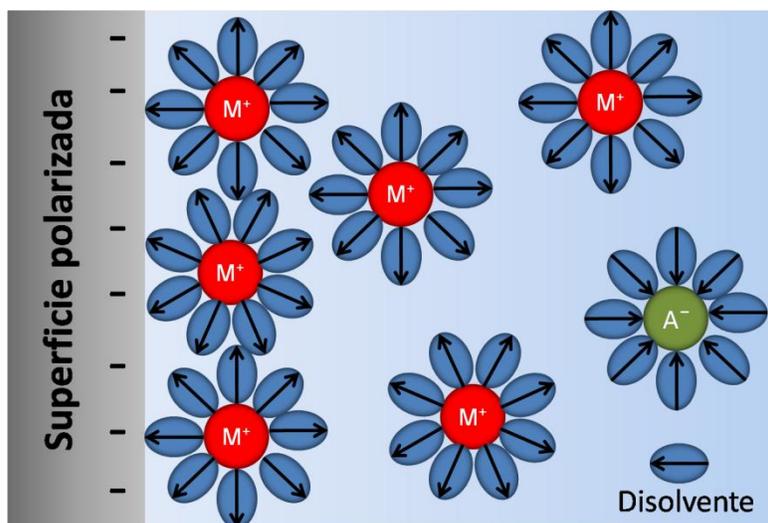
Para que la microscopía de transmisión pueda generar imágenes correctamente es necesario trabajar en condiciones de ultra alto vacío (entre  $10^{-5}$  y  $10^{-13}$  bar). Las razones de esto son dos, principalmente. En condiciones de ultra alto vacío es posible imponer un elevado potencial eléctrico sin que se produzca un arco eléctrico, además de que en esas condiciones se minimizan las colisiones de los electrones con las moléculas y átomos de los componentes del aire.

### **5.3.5. Corriente capacitiva de la doble capa eléctrica**

En una celda electroquímica puede producirse dos tipos de corriente: corriente faradaica y no faradaica. Se denomina corriente faradaica a toda aquella que es producida por las reacciones de oxidación o reducción que puedan tener las especies químicas presentes en la celda, mientras que toda aquella corriente que no sea producida por una reacción redox es denominada como no faradaica. Una de las principales contribuciones a la corriente no faradaica es la corriente de carga producida por la doble capa eléctrica.

Se le da el nombre de doble capa eléctrica al arreglo que adquiere la solución electrolítica en la interfase solución-electrodo. Esta estructura aparece debido a la

polarización que sufre la superficie del electrodo, polarización que se produce por el hecho de que el electrodo se encuentra sumergido dentro de la solución, o bien, porque se induce mediante la aplicación de una diferencia de potencial empleando una fuente externa. El electrodo polarizado inmerso en el electrolito posee un exceso de carga en la superficie, que produce un arreglo ordenado de los iones en la solución para contrarrestar dicho exceso de carga.<sup>[22]</sup> La doble capa eléctrica se ilustra en la *figura 5.15*.



**Figura 5.15.** Esquemmatización de los aniones  $A^-$  y cationes  $M^+$  en la doble capa eléctrica formada alrededor de un cátodo.

La formación de la doble capa eléctrica produce una corriente no faradaica, llamada comúnmente corriente de carga de la doble capa eléctrica, debida al movimiento de los iones desde el seno de la solución hacia la interfase, o bien, a los movimientos de iones dentro de la misma interfase para reordenarse. Además, la doble capa eléctrica presenta un comportamiento de capacitor, pues es una región capaz de almacenar carga y formar un pequeño campo eléctrico debido al ordenamiento de los iones a lo largo de la superficie del electrodo. Por lo tanto, la doble capa eléctrica puede ser tratada como un capacitor simple bajo ciertas circunstancias.

La capacitancia de la doble capa eléctrica puede ser determinada de diversas maneras, y una de ellas, la empleada en la presente tesis, implica medir la corriente de carga. La capacitancia de la doble capa eléctrica está en función del potencial eléctrico  $E$  que se le aplique y de la carga  $Q$  que almacena:

$$C = \frac{Q}{E} \quad (\text{Ec. 5.13})$$

Una vez se despeja la carga que almacena el capacitor, podemos relacionar la corriente de carga con la capacitancia, derivando la expresión con respecto al tiempo:

$$\frac{\partial}{\partial t}(Q = CE) \rightarrow \frac{\partial Q}{\partial t} = I_{\text{carga}} = C \left( \frac{\partial E}{\partial t} \right) \quad (\text{Ec. 5.14})$$

La capacitancia  $C$ , a su vez, depende del área de las placas en el capacitor ( $A$ ), de la distancia entre estas placas ( $d$ ) y de la constante dieléctrica del medio ( $\epsilon$ ):

$$C = \epsilon \frac{A}{d} \quad (\text{Ec. 5.15})$$

Esto en un capacitor convencional, pero en el caso de la doble capa eléctrica, el área  $A$  se refiere, en realidad, al área electroactiva del electrodo, es decir, el área que posee la interfase electrodo-electrolito.<sup>[24]</sup> Por otro lado la distancia  $d$  hace referencia a la distancia entre el primer plano de iones y la superficie polarizada del electrodo. Sustituyendo la expresión anterior en la ecuación 5.13 obtenemos:

$$I_{\text{carga}} = \epsilon \frac{A}{d} \left( \frac{\partial E}{\partial t} \right) \quad (\text{Ec. 5.16})$$

La ecuación 5.15 nos permite obtener el área electroactiva, siempre y cuando se posean los pares de puntos  $P = (\partial E / \partial t, I_{\text{carga}})$  para poder realizar el cálculo de la pendiente mediante el método de mínimos cuadrados. Una forma de construir este tipo de gráficas  $I_{\text{carga}} = f(\partial E / \partial t)$  es realizar voltamperometrías cíclicas a diferentes velocidades de barrido (diferentes  $\partial E / \partial t$ ). De estos voltamperogramas

es posible extraer la corriente de carga empleando la suma de los valores absolutos de corriente a un potencial dado, dentro del intervalo de potencial al cual se adquirió el voltamperograma. Normalmente se recomienda tomar las corrientes del potencial que queda a mitad del ciclo.

Si bien es necesario conocer los valores de  $d$  y  $\varepsilon$  para poder extraer un valor numérico del área electroactiva, es posible usar directamente las pendientes de este tipo de curvas para fines comparativos, debido a la dependencia directamente proporcional entre capacitancia y área.

De manera comparativa entre diferentes muestras, también, puede ser empleada directamente la corriente de carga, es decir, el ancho de los VCs, siempre y cuando estos sean adquiridos a velocidades de barrido iguales para cada una de las muestras.

## 6. Desarrollo experimental

### 6.1. Síntesis de los catalizadores FeNC

Se sintetizaron cinco catalizadores a diferentes temperaturas de tratamiento térmico, entre 750 °C y 1050 °C. Todas las disoluciones y enjuagues realizados durante la síntesis de los cinco materiales fueron hechos con agua desionizada.

Para llevar a cabo la síntesis de los catalizadores tipo FeNC se comenzó por limpiar y activar el carbono Ketjen EC600 (Akzo Nobel), un polvo negro con alta conductividad, con gran área superficial ( $\sim 1400 \text{ m}^2/\text{g}$ ) e insoluble en agua. Esto se realizó mezclando aproximadamente 300 mg del material de carbono en 150 mL de una disolución al 50%(V/V) de  $\text{HNO}_3$ , manteniendo la mezcla a reflujo por 5 horas. Terminado este tiempo, el ácido se diluyó agregando aproximadamente 500 mL de agua desionizada. El polvo se filtró y secó al vacío.

Posteriormente, se prepara la Fe-polianilina bajo el siguiente procedimiento. En 100 mL de una disolución de HCl 0.5 mol/L se diluyó 1 mL de anilina grado RA. A esta mezcla se agregó el precursor de hierro, 2.5 g de  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , y se agitó hasta mezclar por completo, observándose la aparición de un color azul verdoso. Se preparó, además, una disolución de peroxidisulfato de amonio (pureza  $\geq 98\%$ ), se disolvieron 2.5 g de este agente oxidante en 150 mL de HCl 0.5 mol/L. La disolución de peroxidisulfato de amonio se agregó gota a gota a la de Fe-anilina con una agitación constante, manteniendo una temperatura de  $\sim 0 \text{ }^\circ\text{C}$  durante la adición. Pasadas 5 horas de la adición del peroxidisulfato se agregan 0.2 g del carbono Ketjen previamente lavado y activado y se deja la mezcla en agitación por 48 horas.

Terminadas las 48 horas la mezcla se secó lentamente en parrilla y, una vez obtenido el polvo, se molió en un mortero de ágata y posteriormente fue sometido a un tratamiento térmico. Este tratamiento térmico es el que varía de un catalizador a otro: un catalizador fue tratado a 750 °C, otro a 900 °C y el último a

1050 °C, pero para los tres catalizadores la temperatura se mantuvo durante una hora y en atmósfera inerte de nitrógeno (INFRA de ultra alta pureza), empleando una rampa de 10 °C/min en cada caso. Después del calentamiento, el polvo se sometió a un lavado ácido en un reflujo en 200 mL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 2 mol/L durante 3 horas, esto con la finalidad de retirar el sulfuro de hierro formado durante la síntesis. Terminado el reflujo, el polvo se filtró al vacío y se enjuagó hasta que las aguas madres aumentaron su pH a ~7. El polvo nuevamente fue molido en mortero de ágata y se sometió nuevamente a tratamiento térmico, manteniendo la misma temperatura que en el primer tratamiento de cada catalizador durante una hora y en atmósfera inerte de nitrógeno.

## 6.2. Caracterización de los catalizadores

Los materiales sintetizados fueron caracterizados mediante difracción de rayos X de polvos, microscopía electrónica de transmisión (TEM), espectroscopía de fotoelectrones generados por rayos X (XPS) y adsorción de gases.

Los patrones de difracción de rayos X fueron obtenidos con un difractómetro Bruker D8 Advance equipado con una fuente de rayos X de Cu-K $\alpha$  ( $\lambda=1.54056$  Å), con la finalidad de dilucidar la estructura amorfa del material, y revelar la presencia de fases cristalinas correspondientes a posibles contaminantes en el sólido.

Por otro lado, los espectros de XPS fueron adquiridos empleando un espectrómetro JEOL JPS-9200, cuya fuente de rayos X es una lámpara de Mg/Al. La fuente de Mg produce fotones con energías de 1253.6 eV a 200 W. El área de análisis del XPS fue de 3 mm<sup>2</sup>. Todas las muestras de XPS fueron analizadas bajo condiciones de ultra alto vacío (10<sup>-8</sup> Torr). Los XPS se realizaron con la finalidad de conocer la composición elemental superficial de los FeNCs sintetizados, así

como encontrar la abundancia relativa de las funcionalidades de N presentes en los materiales.

Se obtuvieron micrografías de los catalizadores mediante microscopía electrónica de transmisión para conocer su morfología. Dichas imágenes fueron adquiridas empleando un microscopio JEOL modelo JEM 2010F, aplicando un potencial de aceleración de 200 kV.

Además, con la finalidad de conocer el área superficial específica de los materiales, se adquirieron isotermas de adsorción de nitrógeno. Estas fueron adquiridas empleando un analizador Micrometrics Tristar de área superficial y porosidad a una temperatura de 77 K. Las muestras se desgasificaron antes de cada experimento de fisisorción, manteniéndolas por 12 h a 543 K.

### **6.3. Preparación de la suspensión de catalizador (tinta)**

Para poder emplear los catalizadores en una reacción electroquímica es necesario preparar una suspensión de cada uno, también llamada tinta, cuya preparación fue la misma para los tres materiales estudiados.

Para preparar estas tintas se pesaron 15 mg del catalizador de interés en un vial de 5 mL, y después se agregaron 500  $\mu$ L de agua ultrapura (agua tipo I) seguidos de 450  $\mu$ L de isopropanol (pureza  $\geq$  99.5%) y 50  $\mu$ L de Nafion 117 en solución (solución al 5% de Nafion en alcoholes alifáticos de Sigma Aldrich). Esta mezcla se sometió a ultrasonido (energía de 3.0 kJ) por 1 minuto mediante un sonicador de punta para lograr una buena dispersión del catalizador. Adicionalmente, antes de aplicar la tinta de algún catalizador siempre se sometió, nuevamente, a un minuto de ultrasonido para volver a dispersar el poco catalizador que salía de la suspensión.

## 6.4. Preparación del electrodo de trabajo

Para realizar las mediciones de corriente capacitiva y de reducción de  $\text{CO}_2$  se emplearon placas rectangulares de  $3 \text{ cm}^2$  ( $3 \text{ cm} \times 1 \text{ cm}$ ) de carbón vítreo como electrodo de trabajo. Cada placa se adecuó de la siguiente manera antes de utilizarse para cualquier medición. Primero la placa a emplear se pulió vigorosamente con una suspensión de sílice sobre una lija de látex suave hasta conseguir una superficie totalmente reflejante. La suspensión se obtuvo colocando sobre la lija una punta de espátula de alumina (nanoparticulada, 20-50 nm de diámetro de partícula, pureza  $\geq 99\%$ ), y sobre ésta unas cuantas gotas de agua desionizada. Se repite el proceso pero ahora sobre una lija aterciopelada. Una vez pulida la placa, se enjuagó y fue sometida a un baño de ultrasonido en agua desionizada durante 10 minutos. Al finalizar el baño de ultrasonido la placa se secó empleando aire comprimido y, una vez seca, se depositó el volumen de tinta adecuado en un área  $1 \text{ cm}^2$  ( $50 \mu\text{L}$  para las mediciones de actividad y  $75 \mu\text{L}$  para las mediciones de corriente capacitiva). Se aceleró el secado de la tinta sobre la placa poniéndolas a la parrilla a  $50 \text{ }^\circ\text{C}$ .

## 6.5. Determinación del potencial vs ENH del electrodo de referencia

Se empleó un electrodo de  $\text{Ag}_{(s)}|\text{AgCl}_{(s)}|\text{NaCl}_{(ac)}(3 \text{ mol/L})$  marca ALS Co, modelo 012167 RE-1B como referencia en los experimentos electroquímicos. El potencial de este electrodo respecto a la escala de electrodo normal de hidrógeno (ENH) se determinó comparando el potencial experimental de media onda del par  $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}$ , obtenido mediante voltamperometrías cíclicas, con el reportado en la literatura.

Para la calibración se empleó una disolución de  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0.1 \text{ mol/L}$ , a la cual se añadieron  $\sim 0.5 \text{ g}$  de  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Se realizaron voltamperogramas cíclicos

empleando una placa de carbón vítreo ( $A = 2 \text{ cm}^2$ ) como electrodo de trabajo, y una malla de Pt como electrodo auxiliar. Los voltamperogramas cíclicos se adquirieron a 50 y 70 mV/s, purgando el oxígeno disuelto mediante burbujeo de nitrógeno. Estos VC nos permiten obtener el potencial del par redox  $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}$  ( $E_{\text{Fe}^{\text{II}}/\text{III}} \text{ vs ref}$ ) mediante la semisuma de los potenciales de pico de oxidación ( $E_{\text{Ox}}$ ) y de reducción ( $E_{\text{Red}}$ ), es decir:

$$E_{\text{Fe}^{\text{III}}/\text{II}} \text{ vs ref} = \frac{E_{\text{Ox}} + E_{\text{Red}}}{2} \quad (\text{Ec. 6.1})$$

Una vez obtenido este valor es posible determinar el potencial del electrodo de referencia empleado, utilizando la siguiente ecuación:

$$E_{\text{Fe}^{\text{III}}/\text{II}} \text{ vs NHE} = E_{\text{Fe}^{\text{III}}/\text{II}} \text{ vs ref} + E_{\text{ref}} \text{ vs ENH} \quad (\text{Ec. 6.2})$$

## 6.6. Caracterización por corriente capacitiva

Todas las mediciones de corriente capacitiva se realizaron en una celda de tres electrodos mediante voltamperometrías cíclicas. La configuración de dicha celda se detalla a continuación.

Se empleó, como contraelectrodo, una malla de platino. Un electrodo de  $\text{Ag}_{(\text{s})}|\text{AgCl}_{(\text{s})}|\text{NaCl}_{(\text{ac})}$  (3 mol/L) marca ALS Co, modelo 012167 RE-1B, con  $E = 0.336 \text{ V}$  vs ENH fue empleado como electrodo de referencia. Como electrodo de trabajo se empleó una placa pulida de carbón vítreo en la que se depositaron 75  $\mu\text{L}$  de tinta en un área de  $1 \text{ cm}^2$ .

El experimento realizado para medir la corriente capacitiva de cada uno de los catalizadores consistió en realizar cinco voltamperometrías cíclicas en el intervalo de  $-0.45 \text{ V}$  a  $-0.15 \text{ V}$  vs ENH. Cada ciclo se adquirió a diferente velocidad de barrido: 1, 3, 5, 7 y 9 mV/s. Con ellos se construyó la curva  $i_{\text{Tot}} = f(v_{\text{barrido}})$ , donde la corriente total  $i_{\text{Tot}}$  es la suma de los valores absolutos de corriente mínima y máxima en cada ciclo a  $-0.30 \text{ V}$  vs ENH, es decir:

$$i_{Tot} = |i_{m\acute{a}x,E=-0.3\text{ V}}| + |i_{m\acute{i}n,E=-0.3\text{ V}}| \quad (\text{Ec. 6.3})$$

## 6.7. Estudio de la actividad de los catalizadores para la RRCO<sub>2</sub> y la REH

La actividad de todos los catalizadores fue evaluada mediante voltamperometrías cíclicas realizadas en una celda de tres electrodos.

Se empleó un electrodo de  $\text{Ag}_{(s)}|\text{AgCl}_{(s)}|\text{NaCl}_{(ac)}$  (3 mol/L) marca Als Co (modelo 012167 RE-1B) como electrodo de referencia. Como contraelectrodo se empleó una malla de platino, y como electrodo de trabajo una placa de carbón vítreo con 50  $\mu\text{L}$  de tinta del catalizador en  $1\text{ cm}^2$ . Para medir la actividad de los materiales FeNC a la reacción de evolución de hidrógeno (REH) se burbujeó nitrógeno durante la medición, con la finalidad de desplazar el oxígeno de la celda electrolítica, pues el material FeNC también es activo para la reducción de  $\text{O}_2$ . Por otro lado, para medir la actividad hacia la RRCO<sub>2</sub>, se mantuvo la celda en un burbujeo constante de  $\text{CO}_2$  durante la adquisición de los voltamperogramas cíclicos. En realidad, la corriente faradaica obtenida bajo burbujeo de  $\text{CO}_2$  presenta contribuciones de la reducción de  $\text{H}^+$  y de  $\text{CO}_2$ , que ocurren paralelamente en la celda. El burbujeo, tanto de  $\text{N}_2$  como de  $\text{CO}_2$  se realizó empleando un burbujeador comercial de vidrio poroso marca Ace Glass (7 mm x 135 mm, porosidad: 70-100  $\mu\text{m}$ , número de producto en Sigma Aldrich: Z408719-1EA). Los voltamperogramas cíclicos fueron adquiridos a 1 mV/s.

## 6.8. Estudio de la selectividad de los catalizadores para la RRCO<sub>2</sub>

Para obtener un primer indicio sobre la selectividad de la familia de catalizadores estudiada, se estudió la separación entre los potenciales de inicio de reacción en presencia y ausencia de CO<sub>2</sub>.

Para conseguir este fin, se realizaron los voltamperogramas cíclicos de actividad en presencia y ausencia de CO<sub>2</sub> (véase capítulo 6.6), por triplicado. De estos VCs se extrajeron los potenciales de inicio de reacción, u *onset potentials*, definidos aquí como el potencial al cual se obtiene una corriente de -1 mA. La separación entre los potenciales de inicio ( $\Delta E_{\text{onset}}$ ) se obtuvo mediante una resta simple:

$$\Delta E_{\text{onset}} = E_{\text{onset con CO}_2} - E_{\text{onset sin CO}_2} \quad (\text{Ec. 6.4})$$

Para complementar el estudio de selectividad de los Fe-N-C sintetizados, se analizaron los productos de la reacción de reducción de CO<sub>2</sub> mediante cromatografía de gases, para así poder obtener sus eficiencias faradaicas.

Para ello, se realizaron experimentos de electrólisis de CO<sub>2</sub> en una celda electroquímica compartimentalizada, donde el electrodo de trabajo y el de referencia se encuentran separados del electrodo auxiliar mediante una membrana de Nafion. Los productos de la reacción se analizaron pasados 15 minutos de electrólisis a un potencial constante de  $E = -0.95 \text{ V vs NHE}$ .

Los productos gaseosos de reacción fueron analizados mediante un cromatógrafo de gases Shimadzu GC 2014 equipado con un detector de conductividad térmica (TCD), uno de ionización de flama (FID) y una columna aaHayeSep (HayeSep Q + HayeSep R). Para calcular la eficiencia faradaica (%FE) de los productos gaseosos se empleó la siguiente ecuación:

$$\%FE = \frac{rZF}{j_T} * 100\% \quad (\text{Ec. 6.5})$$

Donde  $z$  es la carga transferida para obtener el producto analizado en particular;  $F$  la constante de Faraday en C/mol;  $j_T$  la densidad de corriente total a los 15 min de electrólisis, en mA/cm<sup>2</sup>; y  $r$  es la rapidez de producción del producto en mol·s<sup>-1</sup>·cm<sup>-2</sup>, que fue calculado de la siguiente manera:

$$r = \frac{V C}{A V_M} \quad (\text{Ec. 6.6})$$

Siendo  $V$  el flujo de volumen de CO<sub>2</sub> en la celda, en L·s<sup>-1</sup>;  $C$  la concentración del producto detectado por el cromatógrafo de gases, en Vol%;  $A$  el área geométrica del electrodo, en cm<sup>2</sup>; y  $V_M$  el volumen molar de un gas ideal a TPN.

Por otro lado, la fase líquida fue analizada mediante un cromatógrafo de líquidos de alta eficiencia (HPLC Agilent 1200 series) equipado con una columna de resina orgánica ácida Ziemer Chromatographie y un detector de índice de refracción.

Cabe destacar que estos últimos experimentos no fueron realizados directamente por quien sustenta esta tesis, sino que fueron realizados por el PhD Wen Ju y la Dra. Ana Sofía Varela en el grupo del Prof. Peter Strasser en la Universidad Técnica de Berlín. Sin embargo, estos experimentos resultan importantes para el análisis del desempeño catalítico de los materiales de carbono dopados con nitrógeno y hierro estudiados en este trabajo.

## 7. Resultados

Se prepararon los cinco catalizadores tipo FeNC, siguiendo el protocolo de síntesis descrito en el capítulo 6.1. Cada uno fue calentado a diferente temperatura: 750, 825, 900, 975 y 1050 °C. En los cinco casos el producto obtenido fue un sólido negro, cuya composición y morfología se determinaron mediante diferentes técnicas: difracción de rayos X, XPS, isothermas de adsorción y corriente capacitiva.

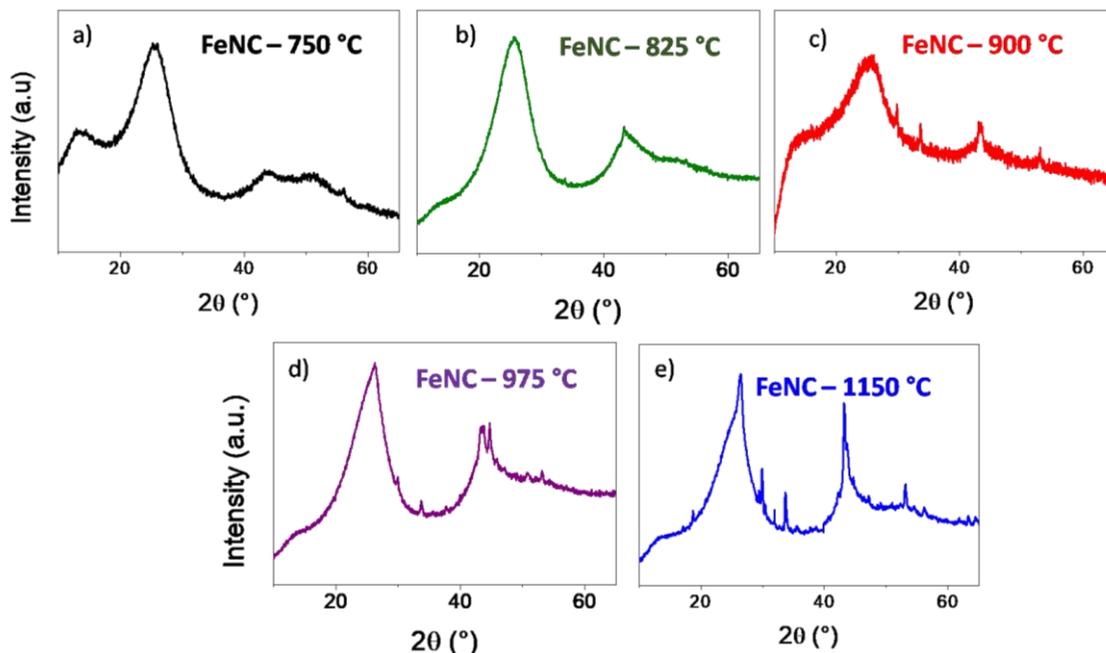
Por otro lado, la actividad de estos materiales hacia la reacción de reducción de CO<sub>2</sub> y hacia la reacción de evolución de H<sub>2</sub>, la reacción en competencia, fue evaluada mediante voltamperometrías cíclicas.

Se realizaron, también, reacciones de reducción largas mediante cronoamperometrías, cuyos productos fueron analizados por cromatografía de gases con la finalidad de evaluar la selectividad de los electrocatalizadores.

### 7.1. Efecto del tratamiento térmico en el material

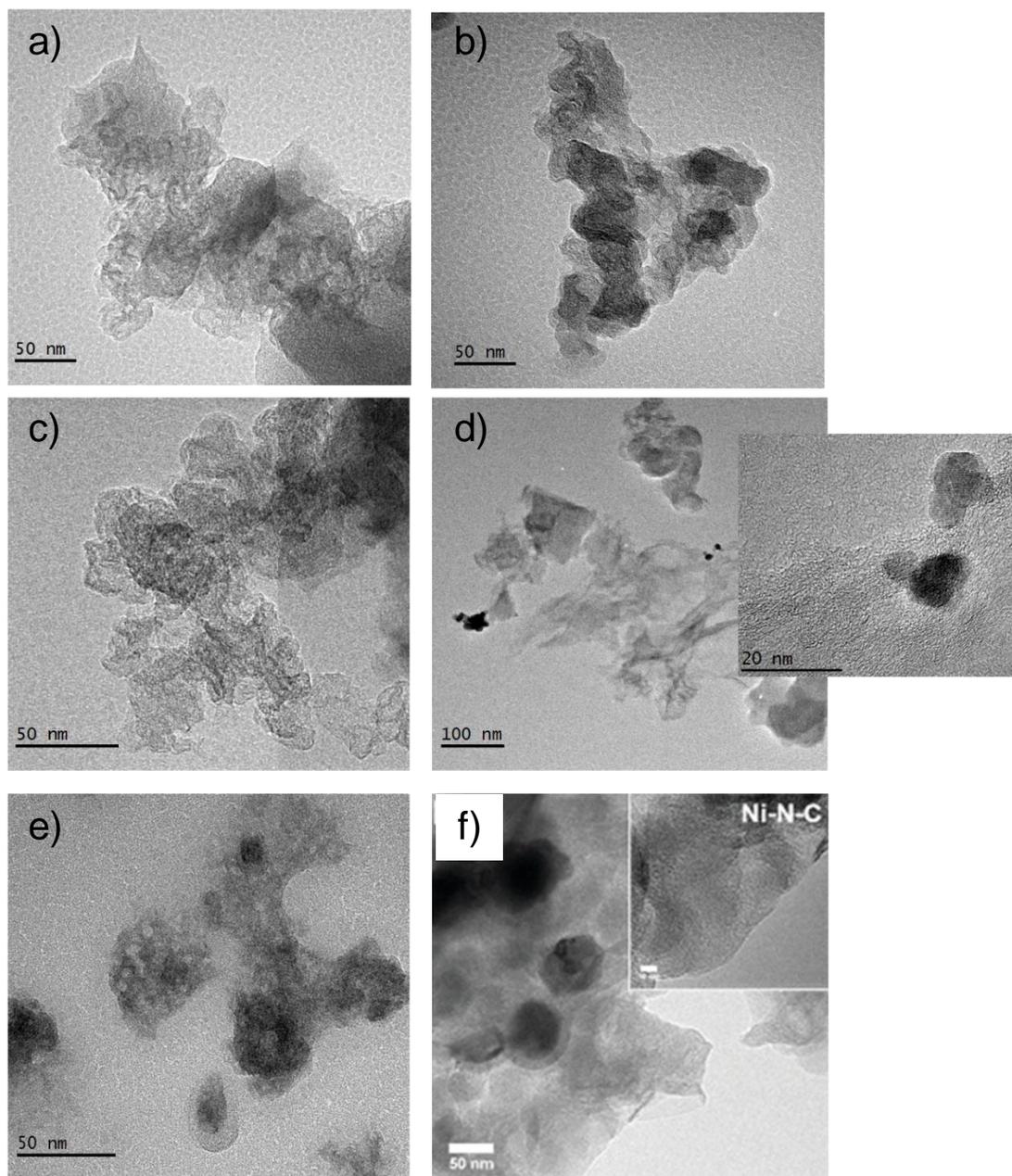
Se obtuvieron los difractogramas de rayos X de los cinco catalizadores sintetizados, mostrados en la *figura 7.1*. En estos aparecen, principalmente, patrones anchos, redondeados y poco definidos, que evidencian el carácter amorfo de los catalizadores FeNC. No obstante, es posible observar algunas reflexiones de menor intensidad pero mucho más definidas y angostas, que revelan la presencia de una fase cristalina en el material (señales cristalinas en  $2\theta = 18.74^\circ, 26.38^\circ, 29.89^\circ, 31.92^\circ, 33.63^\circ, 43.15^\circ$  y  $53.13^\circ$ ). Estas reflexiones corresponden a las impurezas sólidas, sulfuros de hierro, que no pudieron ser removidas con el reflujo en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> al que son sometidos los catalizadores durante la síntesis. Algunos de estos picos corresponden con los observados en los difractogramas para pirrotita y pirita.

Otra cosa bastante notable es que estas señales son prácticamente imperceptibles en el difractograma del FeNC sintetizado a 750 °C, *fig. 7.1 a)*, mientras que, conforme la temperatura de síntesis aumenta, se vuelve más evidente la presencia de esta fase cristalina en el sólido.



**Figura 7.1.** Patrones de difracción de rayos X de los catalizadores sintetizados a a)750 °C, b)825 °C, c)900 °C, d)975 °C y e)1050 °C.

Esto es un indicio de que un tratamiento a temperaturas más elevadas favorece la formación de impurezas cristalinas difíciles de remover, incluso con los tratamientos en ácido, y podría deberse a que las partículas cristalinas de  $Fe_xS_y$  quedan encapsuladas dentro de las porosidades del FeNC, en el bulto y no en la superficie del material. Lo que está ocurriendo es que las temperaturas de síntesis más elevadas colapsan las porosidades en las que se insertan las partículas cristalinas, incorporándolas al bulto del catalizador.



**Figura 7.2.** Micrografías electrónicas de transmisión de los catalizadores FeNC sintetizados a a) 750 °C, b) 825 °C, c) 900 °C, d) 975 °C y e) 1050 °C. f) Micrografía de transmisión de catalizador NiNC obtenida por Möller y colaboradores.<sup>[11]</sup>

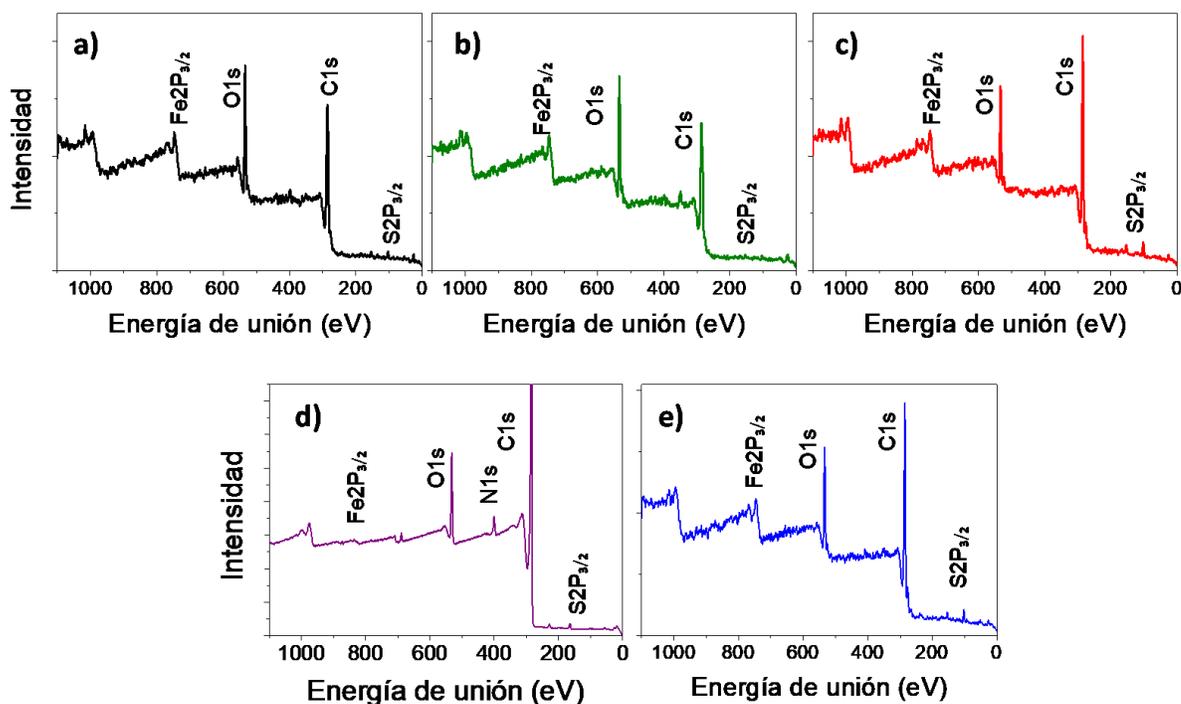
Las imágenes de TEM del catalizador sintetizado a 975 °C, figura 7.2 d), muestran la presencia de nanopartículas insertadas dentro del material de

carbono. Dichas partículas son de una naturaleza diferente a la del resto del catalizador, sugiriendo que son, de hecho, las impurezas que generan los patrones de reflexión en los difractogramas. La presencia de nanopartículas cristalinas embebidas en este tipo de materiales también queda demostrada en un estudio sobre catalizadores NiNC<sup>[11]</sup> mediante TEM, *figura 7.2 f*).

En la micrografía del catalizador sintetizado a 1050 °C se puede observar, también, una partícula más densa que el resto del catalizador. Es posible además observar que el material tratado a dicha temperatura adquiere una morfología particular. Mientras que en el resto de catalizadores es posible ver capas de carbón con morfología bastante similar, en el FeNC sintetizado a mayor temperatura el material se conglomera formando nanocúmulos.

**Tabla 7.1.** Factores de sensibilidad de los elementos presentes en los catalizadores FeNC. Obtenidos del Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy.<sup>[23]</sup>

Elemento	Señal	Factor de sensibilidad (S)
C	1s	0.296
N	1s	0.477
S	2P <sub>3/2</sub>	0.570
O	1s	0.711
Fe	2P <sub>3/2</sub>	2.686



**Figura 7.3.** Espectros completos de XPS de los cinco catalizadores FeNC sintetizados.

La *figura 7.3* muestra los espectros de XPS de los cinco catalizadores sólidos sintetizados. En ellos se pueden observar las señales de C 1s, O 1s, Fe 2P 3/2 y S 2P 3/2. Esta información nos permite confirmar la inserción de los átomos de hierro en los electrocatalizadores. Cabe destacar que la señal de N1s no es visible en estos espectros debido a su bajo factor de sensibilidad  $S$  (*tabla 7.1*), definido en el capítulo 5.3.3, por lo que fue necesario adquirir espectros de alta resolución, realizando 30 barridos en la región de 410 a 390 eV, para poder observar la señal N 1s (*figura 7.4*).

Adicionalmente, podemos inferir que el azufre que genera la señal S 2P 3/2 proviene de impurezas tipo  $Fe_xS_y$  generadas durante la síntesis. Con la información de estos espectros fue posible obtener la composición elemental de la superficie del catalizador, la cual se muestra en la *tabla 7.2*

**Tabla 7.2.** Composición elemental superficial de los catalizadores FeNC estudiados, obtenida mediante XPS.

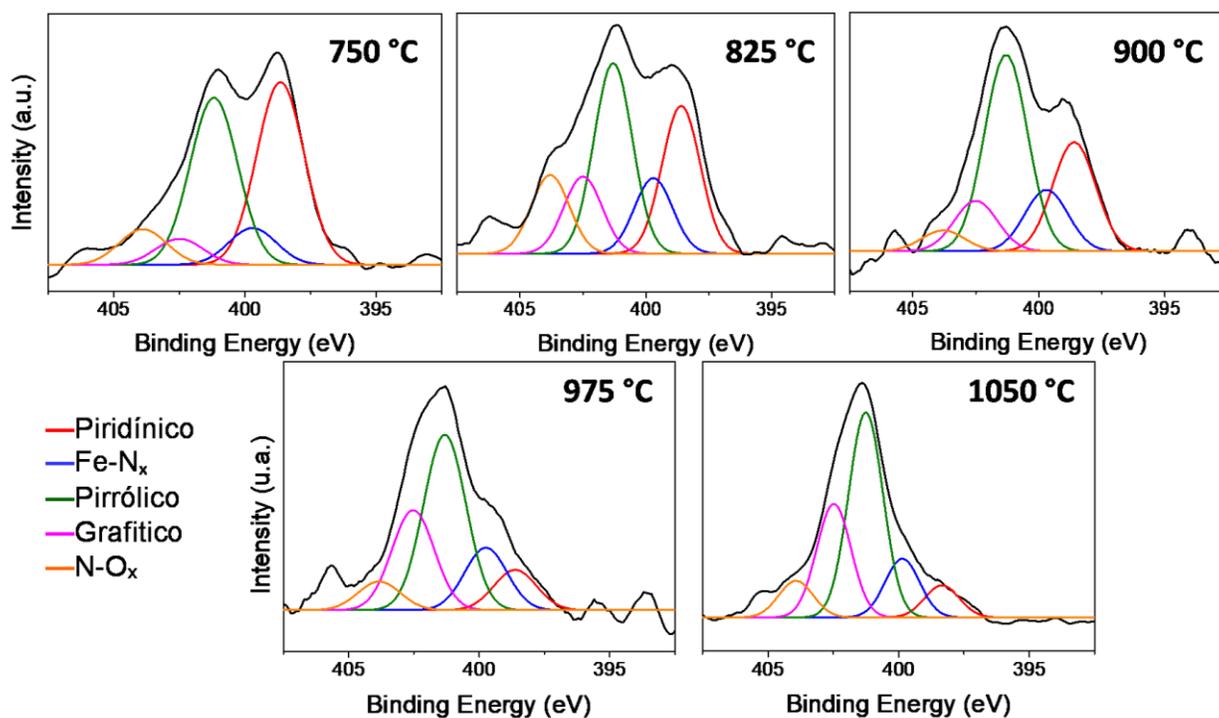
Elemento	Concentración superficial				
	750 °C	825 °C	900 °C	975 °C	1050 °C
C 1s	51.87	48.71	59.33	55.66	55.67
O 1s	26.28	28.85	20.89	20.39	21.55
N 1s	13.87	14.17	12.23	14.80	14.39
Fe 2P3/2	4.88	5.19	4.40	4.56	4.72
S 2P3/2	3.10	3.08	3.15	4.59	3.67

El hecho de que la concentración superficial de azufre en los catalizadores, obtenida mediante XPS no siga la misma tendencia que la observada en los experimentos de difracción de rayos X es consecuencia, precisamente, del mismo encapsulamiento. Se observa mediante difracción de rayos X, una técnica de bulto, el notable aumento de la fase cristalina, pero empleando XPS, técnica que solo detecta la composición en la superficie, no aparece una dependencia del cambio en la concentración de azufre con el tratamiento térmico.

El tratamiento térmico no produce una tendencia apreciable en la composición elemental de la superficie, pues las concentraciones de nitrógeno, oxígeno, hierro, carbono y azufre son bastante parecidas para todos los catalizadores. No obstante, la distribución de las funcionalidades de nitrógeno sí muestra una dependencia con la temperatura de la síntesis.

La *figura 7.4* agrupa los espectros de XPS de alta resolución de la señal 1s del nitrógeno para cada uno de los FeNC. Estos espectros son el resultado, principalmente, de la superposición de diversas señales que corresponden con diferentes funcionalidades de nitrógeno, las cuales se pueden conocer descomponiendo cada espectro en sus componentes fundamentales. En el caso

de los FeNC sintetizados, las especies de nitrógeno principales, al menos en la superficie, son los nitrógenos piridínicos, los coordinados a hierro ( $\text{Fe-N}_x$ ), pirrólicos, grafiticos y N-óxidos ( $\text{NO}_x$ ).



**Figura 7.4.** Espectros de XPS de alta resolución. En ellos se muestra la señal  $\text{N}1s$  junto con las contribuciones de sus diferentes funcionalidades. FeNC tratado a a) 750 °C, b) 825 °C, c) 900 °C, d) 975 °C y e) 1050 °C.

Las concentraciones de las diversas especies de nitrógeno, enlistadas en la *tabla 7.3*, presentan una estrecha correlación con la temperatura del tratamiento térmico. Se observa que las temperaturas más altas favorecen la formación de N grafiticos, a la vez que la abundancia de los nitrógenos piridínicos disminuye. Se observa, también, una mayor concentración de  $\text{Fe-N}_x$  a mayores temperaturas de síntesis, especie que ha sido previamente reportada como el principal sitio activo para la reacción de reducción de  $\text{CO}_2$  [25,26].

**Tabla 7.3.** Abundancia relativa de las diferentes funcionalidades de N presentes en los catalizadores sintetizados. Información obtenida mediante XPS.

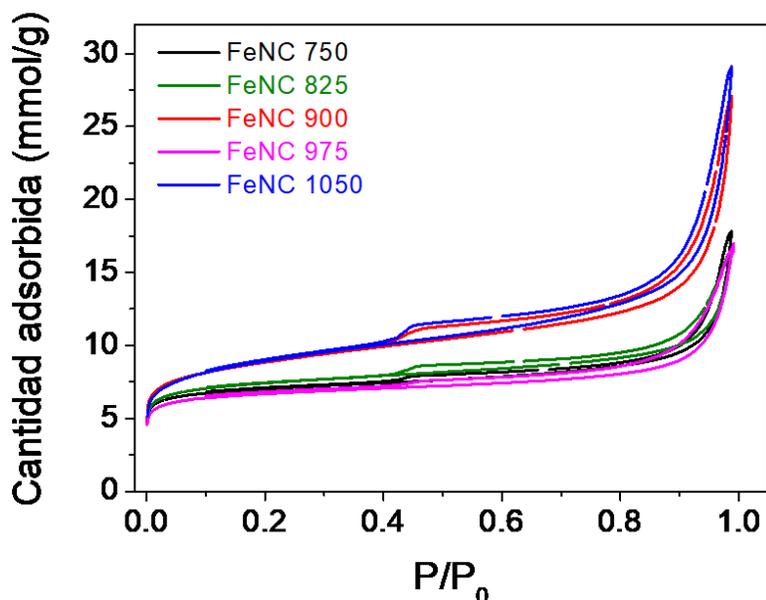
Funcionalidad de nitrógeno	Concentración (%)				
	750 °C	825 °C	900 °C	975 °C	1050 °C
Piridínico	40.76	25.96	24.87	9.92	7.21
Fe-N <sub>x</sub>	8.20	13.26	14.05	15.35	15.16
Pirrólico	37.28	33.45	44.82	43.12	44.97
Grafitico	5.81	13.54	11.51	24.57	25.46
N-O <sub>x</sub>	7.95	13.79	4.75	7.04	7.20

Los procesos electroquímicos involucrados en la electrocatálisis, como la transferencia de carga, casi siempre ocurren en la interfase formada entre el catalizador sólido y la solución electrolítica. Por ello, otros factores de importancia respecto a la naturaleza de estos materiales, además de su composición, son tanto su área superficial como su área electroactiva. La primera hace referencia al área total disponible del material, considerando todas las imperfecciones y porosidades que pueda tener. Por otro lado, el área superficial electroactiva hace referencia al área del catalizador que realmente está en contacto con la solución electrolítica y, por lo tanto, es el área que realmente puede tomar parte en la reacción electroquímica. Las áreas superficial y electroactiva no necesariamente son iguales, y los motivos de esto dependerán de cada caso en particular.

Con la finalidad de conocer el área superficial específica de los materiales FeNC sintetizados, se realizaron experimentos de adsorción de gases. En la *figura 7.5* se muestran las isotermas de adsorción de nitrógeno para cada uno de los catalizadores sintetizados. Empleando la información de las isotermas mostradas

es posible realizar los cálculos del área superficial aparente mediante teoría BET. Las áreas superficiales aparentes de cada catalizador aparecen en la *figura 7.6.a*). De estas isotermas también puede conocerse el área debida a los microporos, que aparecen en la *figura 7.6.b*).

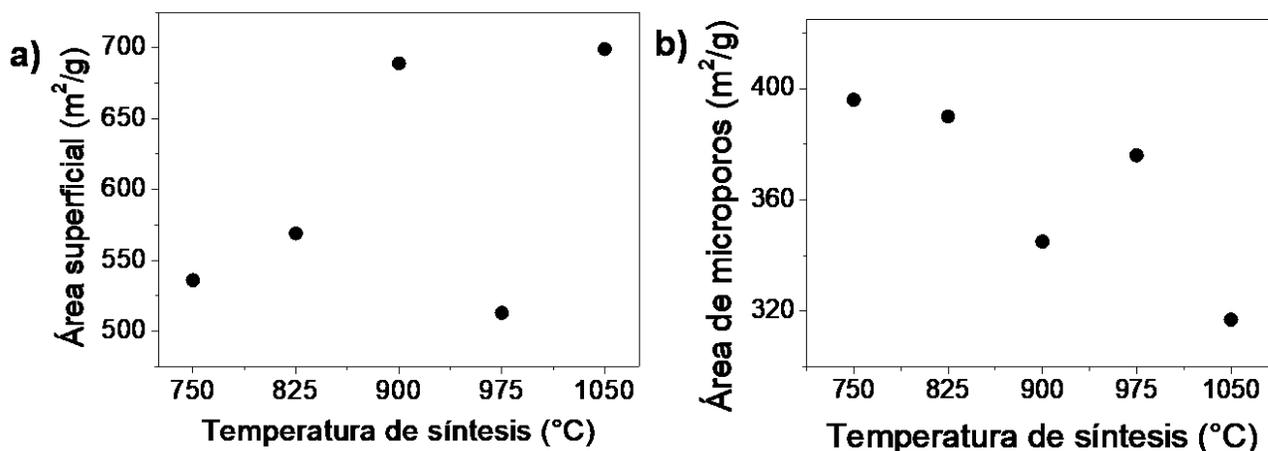
Es posible notar que esta área superficial aparente aumenta cuanto mayor es la temperatura de síntesis, pero solo de 750 °C a 900 °C de 536 a 688 m<sup>2</sup>/g, mientras que a una temperatura mayor (975 °C), el área vuelve a disminuir. Una tendencia similar en el área superficial de estos catalizadores ha sido reportada previamente en trabajos como los de Ferrandon<sup>[27]</sup> y Wu<sup>[28]</sup>, donde el área superficial de estos materiales alcanza un máximo al ser sintetizados a 900 °C.



**Figura 7.5.** Isotermas de adsorción de N<sub>2</sub> para cada uno de los catalizadores sintetizados. Adquiridas a 77 K.

No obstante, en el caso de nuestros cinco materiales, aquel tratado a 1050 °C no entra dentro de esta tendencia. Este catalizador presenta un área superficial comparable al tratado a 900 °C. La elevada área superficial es consecuencia de la diferente morfología que adquiere este material al tratarse a mayores

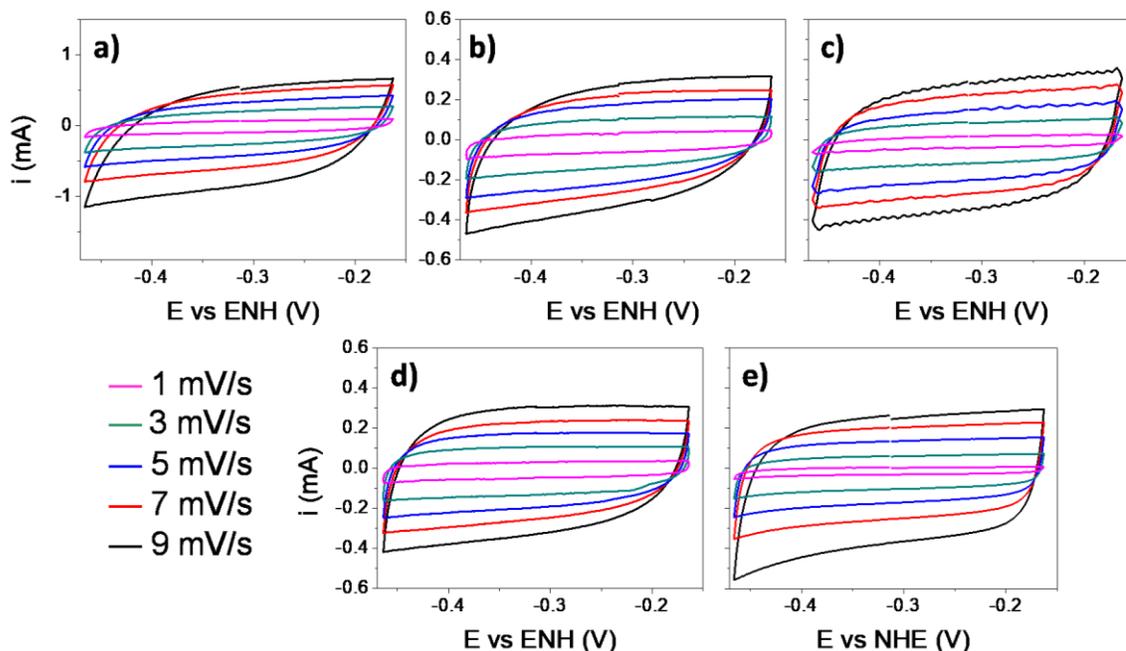
temperaturas que, como es posible ver en las imágenes de TEM, *figura 7.2.e*), se conglomeran formando nanocúmulos.



**Figura 7.6.** a) Área superficial aparente y b) área de microporos de los cinco catalizadores FeNC.

Por otro lado, el área de los microporos en los catalizadores muestra una tendencia diferente a la del área superficial total. El área de los microporos disminuye conforme las temperaturas de síntesis son más elevadas. El catalizador sintetizado a 750 °C presenta una mayor área de microporos pese a no tener una gran área superficial total. En trabajos previos, en los que se estudia el efecto de la temperatura de síntesis de los materiales MNC para la reacción de reducción de oxígeno (RRO<sub>2</sub>), los microporos juegan un rol determinante en la actividad del catalizador, pues se observa que una mayor área de microporos correlaciona con una mayor actividad hacia la RRO<sub>2</sub>.<sup>[29,30]</sup>

Si bien, el área superficial del material es un parámetro importante para la catálisis, también lo es el área electroquímicamente activa, conocida también como área electroactiva. Esta es definida como la superficie de un electrodo donde ocurren procesos electroquímicos.

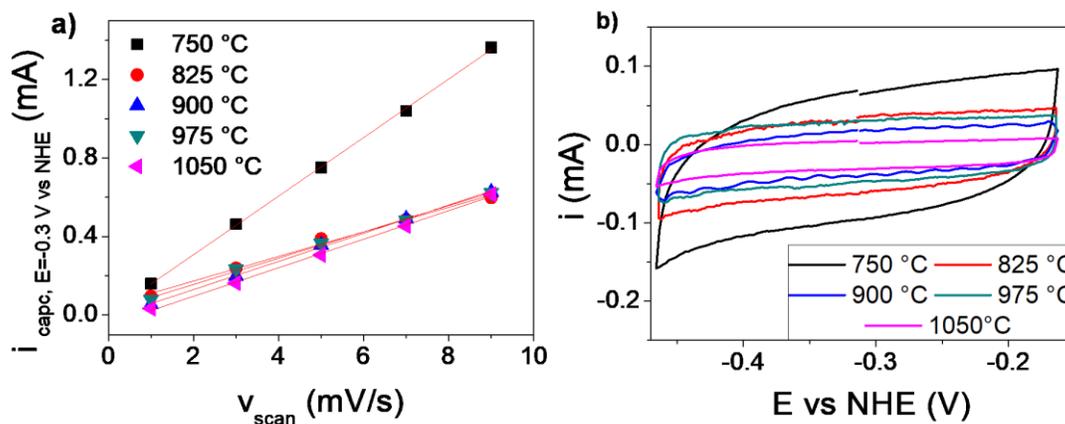


**Figura 7.7.** Mediciones de la corriente capacitiva de la doble capa eléctrica de los cinco catalizadores sintetizados. Los VC fueron adquiridos a velocidades de barrido de 1, 3, 5, 7 y 9 mV/s, en una solución  $\text{KH}_2\text{PO}_4/\text{K}_2\text{HPO}_4$  0.1 M, pH =7, con purga de nitrógeno.

Con la finalidad de obtener un indicio del área electroactiva de cada catalizador, se determinó la corriente capacitiva de la doble capa eléctrica mediante voltamperometrías cíclicas adquiridas a diferentes velocidades de barrido en regiones donde no se producen corrientes faradaicas. Dichas determinaciones se muestran en la *figura 7.7*. Con estos voltamperogramas se construyeron las rectas mostradas en la *figura 7.8 a)*, cuya pendiente es, precisamente, la capacitancia de la doble capa eléctrica, que es directamente proporcional al área electroactiva. En estas rectas se observa que el catalizador sintetizado a 750 °C presenta la pendiente mayor y, por lo tanto, una mayor área electroactiva respecto a los otros cuatro materiales sintetizados a temperaturas más elevadas. Adicionalmente se observa que las pendientes de los otro cuatro

catalizadores no son muy diferentes entre sí, sugiriendo un que poseen un área electroactiva similar.

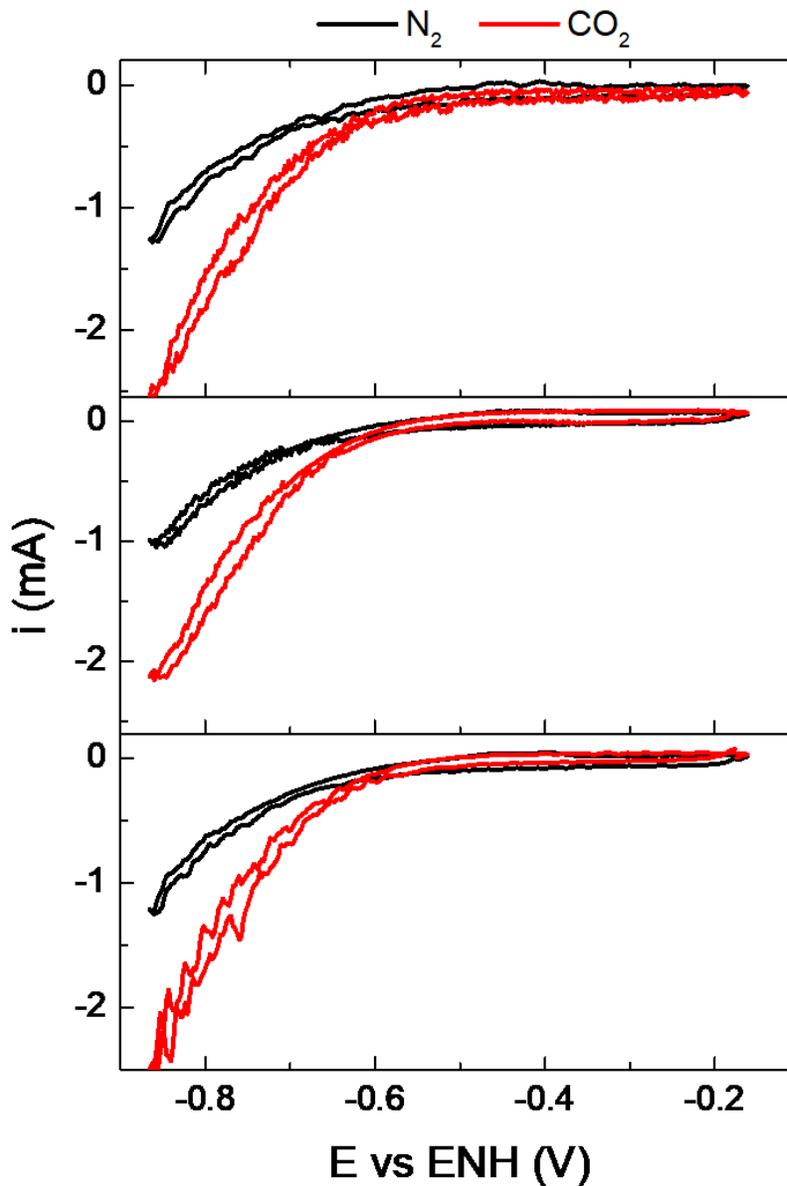
Estas afirmaciones quedan reforzadas al inspeccionar en la *figura 7.8 b)*, donde se observa que el voltamperograma cíclico más ancho de todos es el del FeNC tratado a 750 °C. Dado que el ancho de estos voltamperogramas está estrechamente relacionado con la capacitancia de la doble capa eléctrica formada en la interfase electrolito-catalizador y, por lo tanto, con el área electroactiva del catalizador, se reafirma que el catalizador sintetizado a 750 °C tiene una mayor área superficial electroactiva y, por lo tanto, tiene una mayor cantidad de sitios activos disponibles para acelerar la reacción electroquímica, mientras que los otros cuatro catalizadores presentan una superficie electroactiva visiblemente menor, pero parecida entre ellos, indicando que poseen una cantidad similar de sitios activos en contacto con el electrolito.



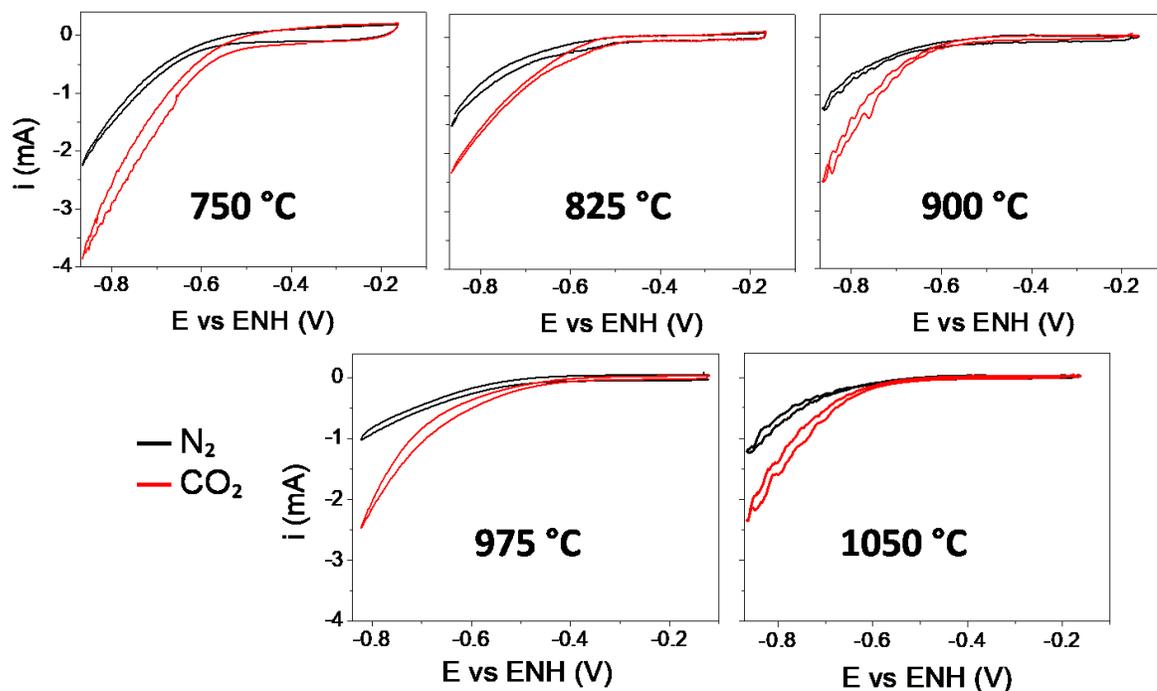
**Figura 7.8.** a) Rectas de corriente capacitiva en función de la velocidad de barrido, construida tomando la corriente neta a -0.3 V vs ENH de cada voltamperograma de la figura 7.7. b) Comparación de los voltamperogramas cíclicos de cada catalizador. VCs adquiridos a 1 mV/s.

## 7.2. Consecuencias del tratamiento térmico para la RRCO<sub>2</sub>

Para evaluar la actividad de los FeNC sintetizados se realizaron voltamperogramas cíclicos, por triplicado para cada material, en presencia y ausencia de CO<sub>2</sub>. En la *figura 7.9* se muestran las tres réplicas de los voltamperogramas obtenidos para el catalizador FeNC sintetizado a 900 °C, mientras que en la *figura 7.10* se encuentran agrupados solo uno de los tres pares de VCs obtenidos para cada catalizador. Estos experimentos fueron realizados en concordancia con lo establecido en el capítulo 6.5, siendo las mediciones adquiridas en N<sub>2</sub> las que reflejan la actividad de los materiales hacia la REH, y las adquiridas en burbujeo de CO<sub>2</sub> las que muestran la corriente producida tanto por la REH como por la RRCO<sub>2</sub>.



**Figura 7.9.** Determinación de la actividad hacia REH y RRCO<sub>2</sub> del FeNC sintetizado a 900 °C. En esta figura se muestran las repeticiones realizadas para este mismo material. Los voltamperogramas fueron adquiridos a una velocidad de barrido de 1 mV/s, en una solución KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>/K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> 0.1 M, pH =7, empleando una carga de catalizador de 0.75 mg/cm<sup>2</sup>



**Figura 7.10.** Determinación de la actividad de los FeNC tratados a a)750 °C, b)825 °C, c)900 °C, d)975 °C y e)1050 °C en presencia y ausencia de CO<sub>2</sub>. Los voltamperogramas fueron adquiridos a una velocidad de barrido de 1 mV/s, en una solución KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>/K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> 0.1 M, pH =7, empleando una carga de catalizador de 0.75 mg/cm<sup>2</sup>.

En la *figura 7.9* puede notarse la existencia de sutiles diferencias entre cada una de las tres réplicas medidas, pese a que en los tres experimentos los VCs fueron realizados con la misma carga del mismo catalizador (FeNC tratado a 900 °C) en el electrodo de trabajo, empleando la misma velocidad de barrido de 1 mV/s. Hay varios factores que podrían producir estas diferencias. El primero de ellos a considerar es el método de depósito del catalizador sobre el electrodo de trabajo, *drop casting* o por goteo (ver capítulo 6.3). Este método tiene la desventaja de no garantizar una rugosidad completamente reproducible en la superficie. Así, aunque las deposiciones macroscópicamente lucieran muy parecidas entre sí, siempre hay irregularidades microscópicas que no podemos

eliminar del todo, que podrían ser la fuente de estas pequeñas desviaciones. Otro factor importante a tomar en cuenta es que estos experimentos no fueron realizados en una celda con camisa de control térmico, por lo que la temperatura pudo variar ligeramente entre mediciones modificando aspectos como la difusión del CO<sub>2</sub> o de otros gases en la solución o la movilidad de los protones dentro de la solución, afectando ligeramente la cinética y la termodinámica de los procesos de REH y RRCO<sub>2</sub>.

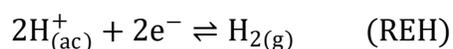
Inspeccionando la *figura 7.10* se observa que el catalizador tratado a menor temperatura exhibe una mayor actividad que el resto de los catalizadores, tanto en ausencia como en presencia de CO<sub>2</sub>. El origen de este comportamiento es, en gran parte, la mayor cantidad de área electroactiva del catalizador sintetizado a 750 °C (observada mediante la capacitancia de doble capa eléctrica), que deja un mayor número de sitios accesibles para el CO<sub>2</sub> y los H<sup>+</sup> en la solución. No obstante, no puede descartarse por completo una injerencia de las diferentes funcionalidades de nitrógeno sobre la actividad del FeNC-750°C.

Los otros cuatro catalizadores tratados a temperaturas más elevadas, en contraste, producen poco más de la mitad de corriente que la producida por el FeNC-750°C, tanto en presencia como en ausencia de CO<sub>2</sub>. Además, estos cuatro materiales muestran solo sutiles diferencias entre sí para la actividad para la evolución de H<sub>2</sub>, siendo el FeNC-825 °C el que produce una mayor corriente de reducción de H<sup>+</sup>, de aproximadamente -1.5 mA a -0.85 V vs ENH. Estos catalizadores tampoco muestran diferencias sustanciales al determinar su actividad en presencia de CO<sub>2</sub>, dando todos corrientes de alrededor de -2.5 mA (a -0.85 V vs ENH).

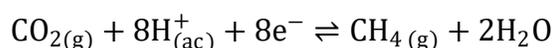
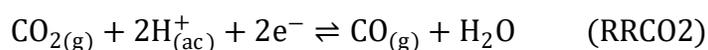
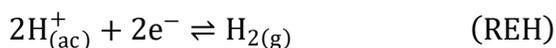
Para tener una visión más completa del desempeño catalítico de estos materiales es necesario también estudiar otro parámetro importante: la selectividad. Un primer indicio de la selectividad de estos catalizadores es la diferencia entre los potenciales de inicio de reacción en presencia y en ausencia de CO<sub>2</sub>. Se tomó como potencial de inicio, u *onset potential*, aquel en el cual los catalizadores producen -1 mA de corriente. Cuando el burbujeo es N<sub>2</sub> esta

corriente se atribuye a la REH, mientras que en presencia de CO<sub>2</sub> la corriente de reducción se debe a ambos procesos, la RRCO<sub>2</sub> y la REH:

Con burbujeo de nitrógeno:



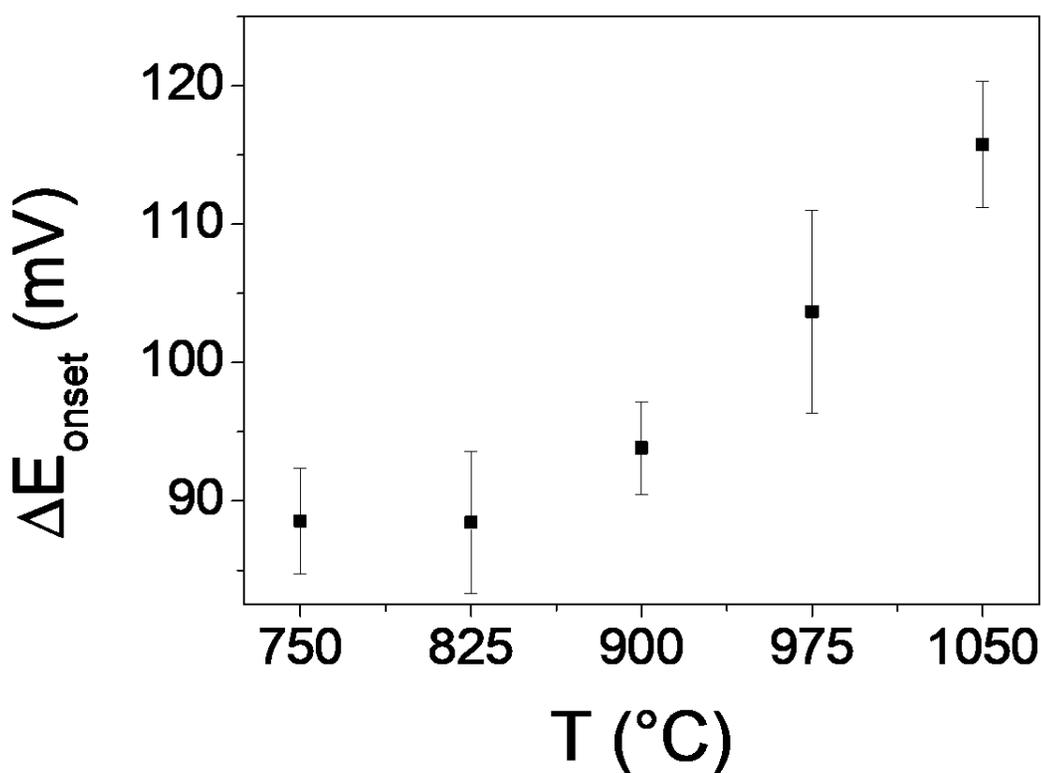
Con burbujeo de CO<sub>2</sub>:



El potencial de inicio de una reacción es un parámetro importante cuando se trata de comprender la selectividad de un material, pues es un indicio de cuánto sobrepotencial hay que aplicar para que la reacción comience a llevarse a cabo.<sup>[17]</sup> Este sobrepotencial se debe, principalmente, a pérdidas energéticas debidas a la cinética de la reacción, y más concretamente a las energías de transición de cada uno de los intermediarios de reacción, que son afectadas fuertemente por el material que se esté empleando como electrodo. En este caso, la RRCO<sub>2</sub> y la REH tienen potenciales termodinámicos bastante cercanos entre sí, sin embargo, los factores cinéticos que dan origen al sobrepotencial y, por lo tanto, que condicionan el potencial de inicio de reacción, son bastante diferentes. En el caso de nuestros catalizadores, el potencial de inicio nos permitirá conocer cuál de las dos reacciones que ocurren en el cátodo será favorecida debido a su cinética. En el caso de los cinco catalizadores, es evidente que la RRCO<sub>2</sub> es la favorecida, pues inicia a potenciales menos negativos (menos alejados del potencial de equilibrio) que la REH. Como un primer indicio de la selectividad puede tomarse en cuenta el distanciamiento de los potenciales de inicio de la RRCO<sub>2</sub> y de la REH, calculado aquí como:

$$\Delta E_{\text{onset}} = E_{\text{onset}, \text{RRCO}_2} - E_{\text{onset}, \text{REH}} \quad (\text{Ec. 7.4})$$

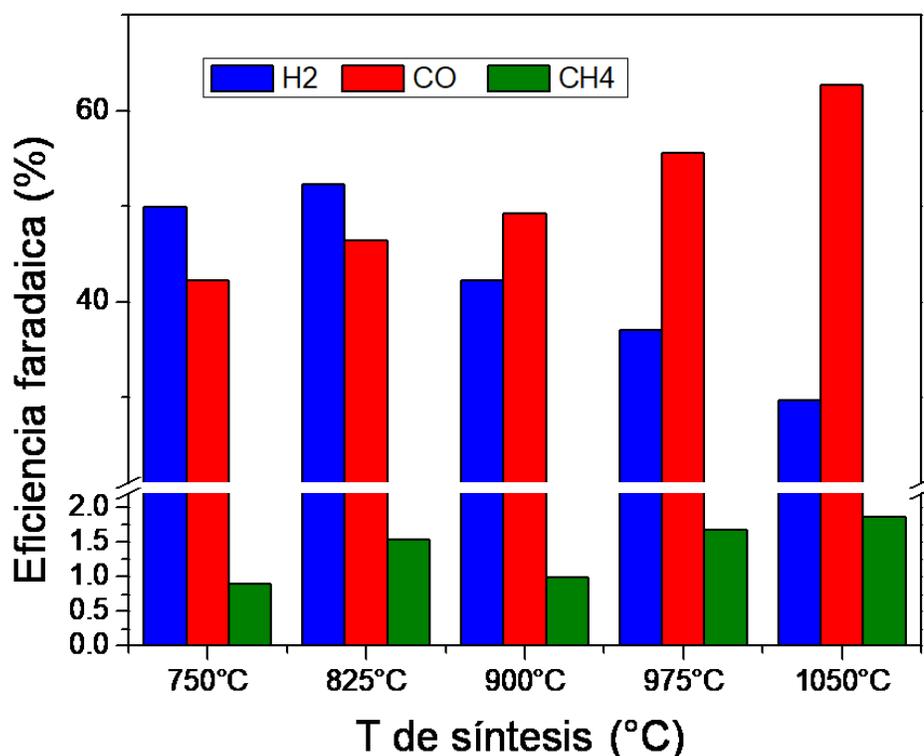
La diferencia entre estos potenciales de inicio se muestra en la *figura 7.11*. En ella se puede apreciar la existencia de una dependencia de la diferencia de potenciales de inicio con la temperatura de síntesis de los electrocatalizadores. Esta separación entre los *onset potentials* aumenta a mayores temperaturas de síntesis, siendo el catalizador tratado a 1050 °C el más selectivo hacia la electrorreducción de CO<sub>2</sub>, según esta prueba, pues presenta una mayor distancia entre los potenciales de REH y RRCO<sub>2</sub>. Por el contrario, el FeNC menos selectivo fue el sintetizado a 750 °C.



**Figura 7.11.** Diferencia entre los potenciales de inicio para la REH y la RRCO<sub>2</sub> en función de la temperatura de síntesis de los materiales.

Con el propósito de evaluar la selectividad más profundamente, se analizaron los productos gaseosos de reacción después de 15 minutos de electrólisis del CO<sub>2</sub> a potencial constante (-0.95 V vs ENH) mediante cromatografía de gases. Mediante el análisis de los productos de reacción fue posible obtener las eficiencias faradaicas de los productos mayoritarios generados

por cada catalizador: CO, H<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub>, que son los productos esperados cuando se emplean FeNCs como electrocatalizadores. Las eficiencias faradaicas para estos productos aparecen esquematizadas en la *figura 7.12*.



**Figura 7.12.** Selectividad después de 15 minutos de electroreducción de CO<sub>2</sub> a E= -0.95 V vs NHE. Experimento realizado en un electrolito de KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>/K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>, 0.1 M. Experimentos realizados en la Universidad Técnica de Berlín.

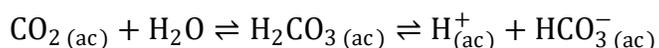
Estos experimentos demuestran que la selectividad hacia la reducción de CO<sub>2</sub> crece considerablemente en los catalizadores que fueron tratados a temperaturas más elevadas, a la vez que la selectividad hacia la evolución de H<sub>2</sub> es suprimida paulatinamente. La formación de metano también aumenta pero de forma más sutil. Dichos resultados confirman lo previamente observado con los onset potential: la selectividad de los catalizadores hacia la reducción de CO<sub>2</sub> crece cuando el FeNC es tratado a más altas temperaturas.

Las diferencias en las selectividades de los cinco materiales sintetizados son consecuencia de la composición de cada uno de estos. Se encuentra que una menor presencia de nitrógenos piridínicos en el catalizador correlaciona con una alta selectividad hacia la reducción de  $\text{CO}_2$ , así como también lo hacen las concentraciones más altas de sitios  $\text{Fe-N}_x$ . Estudios previos sobre los materiales de carbono dopados con nitrógeno demuestran que la adición de los metales de transición a su estructura modifica de manera sustancial su actividad, indicando que las funcionalidades  $\text{M-N}_x$  desempeñan un papel determinante en el proceso electrocatalítico.<sup>[13]</sup> Además, las funcionalidades  $\text{MN}_x$  han mostrado ser altamente selectivas para la reducción de  $\text{CO}_2$ , pues limitan la evolución de hidrógeno debido a la baja energía de unión del H a estos sitios, mientras que el  $\text{CO}_2$  se enlaza más fácilmente a ellos.<sup>[25]</sup>

Por otro lado, el hecho de que los catalizadores con las mayores concentraciones de N piridínico sean también los que presentan mayor producción de  $\text{H}_2$  lleva a pensar que las funcionalidades piridínicas favorecen la REH de una forma considerable. Estudios previos, sin embargo, reportan a los N piridínicos como sitios activos hacia la RRCO<sub>2</sub> cuando no hay metales dopando al material MNC.<sup>[31,32]</sup> Esto es un indicativo de que, si bien los N piridínicos son sitios activos para la RRCO<sub>2</sub>, también lo son para la REH, comprometiendo la selectividad del catalizador, mientras que, en contraste, los sitios  $\text{Fe-N}_x$  son sitios altamente selectivos solo para la RRCO<sub>2</sub>, por lo que no catalizan la REH. Los nitrógenos piridínicos disminuyen con los tratamientos térmicos más agresivos, a la vez que aumenta la concentración de nitrógeno grafitico, sugiriendo que las mayores temperaturas favorecen la inserción completa de estos átomos.

En suma, el tratamiento térmico proporcionado a los FeNC durante su síntesis tiene un fuerte efecto en su desempeño catalítico. Concretamente, se observó que las temperaturas más elevadas permiten incorporar una mayor cantidad de sitios  $\text{Fe-N}_x$ , altamente selectivos para la reducción de  $\text{CO}_2$ , a la vez que los nitrógenos piridínicos son incorporados a la red de carbono, mitigando su contribución a la producción de  $\text{H}_2$  (ver *figura 7.4*).

Otra cosa destacable sobre estos experimentos es que se consiguió una eficiencia faradaica del 2% hacia la producción de CH<sub>4</sub>, la más alta reportada para este tipo de catalizadores, sometiendo el catalizador a una temperatura de 1050 °C durante su síntesis. Esto puede atribuirse, en parte, a la composición particular respecto a las funcionalidades de nitrógeno en este catalizador, sin embargo también debe ser tomado en cuenta el efecto que tiene el electrolito empleado para estas determinaciones. Trabajos anteriores sobre la reducción de CO<sub>2</sub> han sido realizados utilizando soluciones de KHCO<sub>3</sub> como electrolito, que tiene una menor capacidad para amortiguar el pH en comparación con el KHPO<sub>4</sub>, esto debido al equilibrio que presenta esta especie (HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>) con el CO<sub>2</sub> burbujeado en la celda, y que derivan en la acidificación de la solución.



Según se ha visto en estudios previos, la distribución de productos obtenidos de la electrólisis del CO<sub>2</sub> empleando FeNC como catalizador, tiene una fuerte dependencia con el pH de la solución empleada como electrolito. Las condiciones ácidas favorecen notablemente la producción de H<sub>2</sub>, mientras que la reducción de CO<sub>2</sub> es favorecida a pH cercanos a 7.<sup>[14]</sup>

Esto deja ver que, si bien el catalizador juega un papel importante en la reacción de reducción de CO<sub>2</sub>, no hay que obviar el rol que juega el medio de reacción en la distribución de productos que se pueden obtener, por lo que este aspecto del proceso debe ser investigado en trabajos posteriores para un entendimiento más profundo de la RRCO<sub>2</sub>.

## 8. Conclusiones

En el trabajo presentado aquí, la modificación de la síntesis de los materiales de carbono dopados con nitrógeno y hierro mostró tener consecuencias importantes en el desempeño de estos catalizadores sólidos.

Los experimentos realizados demuestran que el área electroactiva de los materiales FeNC es comprometida cuando las temperaturas de síntesis son más elevadas, pues el área electroactiva mayor es observada en el catalizador tratado a 750 °C. Esta mayor área electroactiva hace al catalizador mucho más activo que los otros catalizadores tratados a mayor temperatura.

Por otro lado, los experimentos de selectividad demuestran que esta se ve afectada debido al tratamiento térmico, incrementando la selectividad hacia la RRCO<sub>2</sub> cuando el tratamiento térmico es más agresivo. Este comportamiento es originado, principalmente, por las diferencias sustanciales en la composición de cada uno de los FeNCs estudiados, siendo esta, también, altamente dependiente de la temperatura. El trabajo experimental evidencia la correlación entre la existencia de funcionalidades Fe-N<sub>x</sub>, la cual aumenta a mayores temperaturas de síntesis, y la selectividad, pues a mayores concentraciones de estas funcionalidades, la RRCO<sub>2</sub> se ve favorecida sobre la reacción en competencia, la REH. En contraparte, la presencia de los nitrógenos piridínicos, cuya abundancia es mayor a temperaturas de síntesis menores, mostró tener una conexión con la selectividad hacia la formación de H<sub>2</sub>.

Este trabajo denota el rol tan importante que poseen los sitios tipo Fe-N<sub>x</sub> en los materiales de carbono dopados con N y Fe a la hora de catalizar la reducción de CO<sub>2</sub>, a la vez que deja ver que la temperatura de síntesis puede ser un buen modulador para diseñar las propiedades catalíticas de estos materiales con más agudeza.

## 9. Referencias

- [1] IEA. **2017**. *World Energy Balances: Overview*.
- [2] IEA. **2015**. *Energy and Climate Change: World energy Outlook special report*.
- [3] GISTEMP Team, **2018**. *GISS Surface Temperature Analysis (GISTEMP)*. NASA Goddard Institute for Space Studies. Consultado el 18/07/2018 en <https://data.giss.nasa.gov/gistemp/>
- [4] Hansen, J., R. Ruedy, M. Sato, y K. Lo. **2010**. *Global surface temperature change*, Rev. Geophys., *48*, RG4004, DOI:10.1029/2010RG000345
- [5] *The NOAA Annual Greenhouse Gas Index (AGGI)*. NOAA Earth System Research Laboratory. Consultado el 18/07/2018 en <https://www.esrl.noaa.gov/gmd/aggi/aggi.html>
- [6] Estadísticas de Energía Renovable 2017. IRENA. Consultado el 18/07/2018 en <http://www.irena.org/publications/2017/Jul/Renewable-Energy-Statistics-2017>
- [7] K. Kleinknecht. **2013**. *Speicherung der elektrischen Energie*, Phys. Konkret. *18*
- [8] Kumar, B., Brian, J. P., Atla, V., Kumari, S., Bertram, K. A., White, R. T., y Spurgeon, J. M. **2016**. *New trends in the development of heterogeneous catalysts for electrochemical CO<sub>2</sub> reduction*. Catalysis Today, **270**, 19–30. DOI: 10.1016/j.cattod.2016.02.006
- [9] Kortlever, R., Shen, J., Schouten, K. J. P., Calle-Vallejo, F., y Koper, M. T. M. **2015**. *Catalysts and Reaction Pathways for the Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide*. Journal of Physical Chemistry Letters, **6**(20), 4073–4082. DOI: 10.1021/acs.jpcclett.5b01559
- [10] Shen, J., Kortlever, R., Kas, R., Birdja, Y. Y., Diaz-Morales, O., Kwon, Y., Koper, M. T. M. **2015**. *Electrocatalytic reduction of carbon dioxide to carbon monoxide and methane at an immobilized cobalt protoporphyrin*. Nature Communications, **6**, 8177. DOI: 10.1038/ncomms9177

- [11] Möller, T., Ju, W., Bagger, A., Wang, X., Luo, F., Ngo Thanh, T., Strasser, P. **2019**. *Efficient CO<sub>2</sub> to CO electrolysis on solid Ni-N-C catalysts at industrial current densities*. *Energy and Environmental Science*, **12**(2), 640–647. DOI: 10.1039/c8ee02662a
- [12] Tripkovic, V., Vanin, M., Karamad, M., Bjo, E., Jacobsen, K. W., Thygesen, K. S., y Rossmeisl, J. **2013**. *Electrochemical CO<sub>2</sub> and CO Reduction on Metal-Functionalized Porphyrin-like graphene*. *Journal of Physical Chemistry C*, **117**, 9187–9195.
- [13] Varela, A. S., Ranjbar Sahraie, N., Steinberg, J., Ju, W., Oh, H. S., y Strasser, P. **2015**. *Metal-Doped Nitrogenated Carbon as an Efficient Catalyst for Direct CO<sub>2</sub> Electroreduction to CO and Hydrocarbons*. *Angewandte Chemie - International Edition*, **54**(37), 10758–10762. DOI: 10.1002/anie.201502099
- [14] Varela, A. S., Kroschel, M., Leonard, N. D., Ju, W., Steinberg, J., Bagger, A., Strasser, P. **2018**. *pH Effects on the Selectivity of the Electrocatalytic CO<sub>2</sub> Reduction on Graphene-Embedded Fe-N-C Motifs: Bridging Concepts between Molecular Homogeneous and Solid-State Heterogeneous Catalysis*. *ACS Energy Letters*, **3**(4), 812–817. DOI: 10.1021/acsenerylett.8b00273
- [15] Atkins, Peter W. **1999**. *Química Física*, 6ª edición. Editorial Omega S.A., Barcelona. 255-266, 292-295.
- [16] Bard, Allen J. y Faulkner, Larry R. **2001**. *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, 2ª edición. John Wiley and Sons INC. Nueva York. 18-28, 155-260, 632-658.
- [17] Zoski, Cynthia G. **2007**. *Handbook of electrochemistry*, 1ª edición. Elsevier. Oxford. 8-17, 20-26, 33-35, 432-458.
- [18] *Potentiostat Fundamentals*. Gamry Instruments. Consultado el 09/04/2019 en: <https://www.gamry.com/application-notes/instrumentation/potentiostat-fundamentals/>

- [19] Elgrishi, N., Rountree, K. J., McCarthy, B. D., Rountree, E. S., Eisenhart, T. T., y Dempsey, J. L. **2018**. *A Practical Beginner's Guide to Cyclic Voltammetry*. Journal of Chemical Education, **95**(2), 197–206. DOI: 10.1021/acs.jchemed.7b00361
- [20] Chorkendorff, I. y Niementsverdriet, J. W. **2003**. *Concepts of modern Catalysis and Kinetics*. Wiley-VCH GmbH & Co. KGaA. Weinheim. 131-133, 134-138, 143-147, 183-189.
- [21] Ceramic Materials Characterization Using X-Ray Diffraction. Ceramic industry. Consultado el 29/03/2019 en: <https://www.ceramicindustry.com/articles/96252-ceramic-materials-characterization-using-x-ray-diffraction>
- [22] Castellan, Gilbert W. **1998**. *Fisicoquímica*, 2ª edición. Addison Wesley Iberoamericana S.A. Ciudad de México. 454-458.
- [23] Moulder, John F., Stickle, William F., Sobol, Peter E., y Bomben, Kenneth D. **1995**. *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy*. Physical Electronics Inc. Minnesota. 10-28, 252-253
- [24] Sow, P. K., Lu, Z., Talebian, H., Damron, L., y Mérida, W. **2016**. *Double Layer Capacitance Measurements to Characterize the Water Intrusion into Porous Materials*. Journal of Physical Chemistry C, **120**(43), 24794–24802. DOI: 10.1021/acs.jpcc.6b07861
- [25] Bagger, A., Ju, W., Varela, A. S., Strasser, P. y Rossmeisl, J. **2017**. *Single site porphyrine-like structures advantages over metals for selective electrochemical CO<sub>2</sub> reduction*. Catalysis Today, **288**, 74-78
- [26] Li, X., Bi, W., Chen, M., Sun, Y., Ju, H., Yan, W., Zhu, J., Wu, X., Chu, W., Wu, C. y Xie, Y. **2017** *Exclusive Ni–N<sub>4</sub> Sites Realize Near-Unity CO Selectivity for Electrochemical CO<sub>2</sub> Reduction*. Journal of the American Chemical Society., **139**, 14889-14892

- [27] M. Ferrandon, A. J. Kropf, D. J. Myers, K. Artyushkova, U. Kramm, P. Bogdanoff, G. Wu, C. M. Johnston, P. Zelenay. **2012**. *A carbon-nanotube-supported graphene-rich non-precious metal oxygen reduction catalyst with enhanced performance durability*. J. Phys. Chem. C., **116**, 16001-16013. DOI: 10.1039/C3CC39121C
- [28] G. Wu, C. M. Johnston, N. H. Mack, K. Artyushkova, M. Ferrandon, M. Nelson, J. S. Lezama-Pacheco, S. D. Conradson, K. L. More, D. J. Myers, P. Zelenay. **2011**. *Synthesis–structure–performance correlation for polyaniline–Me–C non-precious metal cathode catalysts for oxygen reduction in fuel cells* J. Mater. Chem. **21**, 11392-11405. DOI: 10.1039/C0JM03613G
- [29] F. Jaouen, S. Marcotte, J.-P. Dodelet, G. Lindbergh. **2003**. *Oxygen Reduction Catalysts for Polymer Electrolyte Fuel Cells from the Pyrolysis of Iron Acetate Adsorbed on Various Carbon Supports*. J. Phys. Chem. B. **107**, 1376-1386. DOI: 10.1021/jp021634q
- [30] F. Jaouen, M. Lefèvre, J.-P. Dodelet, M. Cai. **2006**. *Heat-Treated Fe/N/C Catalysts for O<sub>2</sub> Electroreduction: Are Active Sites Hosted in Micropores?* J. Phys. Chem. B. **110**, 5553-5558.
- [31] Wu, J. J., Liu, M. J., Sharma, P. P., Yadav, R. M., Ma, L. L., Yang, Y. C., Zou, X. L., Zhou, X. D., Vajtai, R., Yakobson, B. I., Lou, J. y Ajayan, P. M. **2016**. *Incorporation of Nitrogen Defects for Efficient Reduction of CO<sub>2</sub> via Two-Electron Pathway on Three-Dimensional Graphene Foam*. Nano Letters, **16**, 466-470. DOI: 10.1021/acs.nanolett.5b04123
- [32] Sharma, P. P., Wu, J., Yadav, R. M., Liu, M., Wright, C. J., Tiwary, C. S., Yakobson, B. I., Lou, J., Ajayan, P. M. y Zhou, X.-D. **2015**. *Nitrogen-Doped Carbon Nanotube Arrays for High-Efficiency Electrochemical Reduction of CO<sub>2</sub>: On the Understanding of Defects, Defect Density, and Selectivity*. Angewandte Chemie International Edition, **54**, 13701-13705. DOI: 10.1002/anie.201506062